

01/533965

Azo dyestuff mixtures, azodyes, process for their manufacturing and their use

Patent number: EP0693538
Publication date: 1996-01-24
Inventor: LAUK URS DR (CH)
Applicant: CIBA GEIGY AG (CH)
Classification:
- international: C09B67/22; C09B43/16
- european: C09B43/16; C09B67/00M8B4
Application number: EP19950810387 19950612
Priority number(s): CH19940001952 19940620

Also published as:

US5631352 (A1)
JP8003469 (A)
EP0693538 (A3)
EP0693538 (B1)

Cited documents:

EP0465420
EP0548014
NL55496C
EP0357560
EP0116513
more >>

Abstract of EP0693538

Novel anionic azo dye mixts. contain at least one mono- or di-s-triazinyl dis- to tetrakis-azo dye of formula (I) and at least one di-s-triazinyl tetrakis- to octakis-azo dye of formula (II). The individual dyes (I) and (II) are also new cpds. R<1>-R<6> = H or 1-4C alkyl; B<1>, B<2> = aliphatic or aromatic bridging gp.; A<1>-A<6> = residue of a mono- or disazo dye or a metal complex azo dye; n = 0 or 1; Y<1>, Y<2> = -NR<7>-E<1>-NR<8>R<8>', -NR<7>-E<1>-Pip-R<8>, -NR<7>-E<1>-morpholino, -Pip-R<8> or -Pip-E<1>-NR<8>R<8>'; Pip = piperazine-1,4-diyl; R<7>, R<8>, R<8>' = H or opt. substd. 1-8C alkyl; E<1> = 2-8C alkylene (opt. substd. and opt. interrupted by one or more O; or 5-7C cycloalkylene, (5-7C)cycloalkylene-(1-8C) alkylene or (1-8C)alkylene-(5-7C)cycloalkylene (all opt. substd.).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 693 538 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
22.08.2001 Patentblatt 2001/34

(51) Int Cl.7: **C09B 67/22, C09B 43/16**

(21) Anmeldenummer: **95810387.1**

(22) Anmeldetag: **12.06.1995**

(54) **Azofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Azodyes, process for their manufacturing and their use

Mélanges de colorants azoïques, procédé pour leur fabrication et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI PT

(72) Erfinder: **Lauk, Urs, Dr.**
CH-8047 Zürich (CH)

(30) Priorität: **20.06.1994 CH 195294**

(56) Entgegenhaltungen:

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.01.1996 Patentblatt 1996/04

EP-A- 0 116 513

EP-A- 0 357 560

EP-A- 0 465 420

EP-A- 0 548 014

EP-A- 0 549 529

DE-A- 3 440 777

GB-A- 2 266 893

NL-C- 55 496

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding
Inc.**
4057 Basel (CH)

EP 0 693 538 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

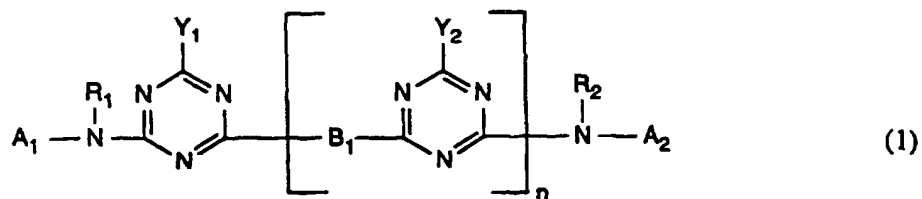
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien, insbesondere von textilen Fasermaterialien.

[0002] Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe war es, Farbstoffe zu finden, welche zum Färben von stickstoffhaltigen und hydroxygruppenhaltigen Fasermaterialien, insbesondere von cellulosischen Fasermaterialien, geeignet sind, gute Echtheitseigenschaften aufweisen und hochtemperaturstabil sind.

Aus der EP-A-0 548 014 sind anionische Farbstoffe bekannt, welche einen durch Morpholino substituierten s-Triazinrest enthalten.

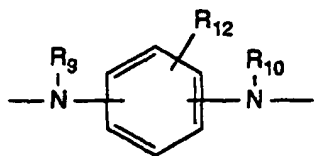
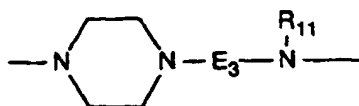
[0003] Es wurde nun gefunden, dass die nachstehenden Azofarbstoffe diesen Anforderungen genügen.

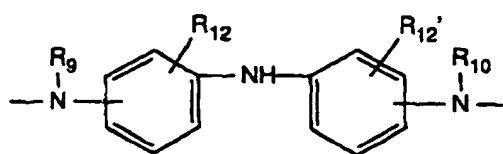
[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind anionische Säurefarbstoffe der Formel



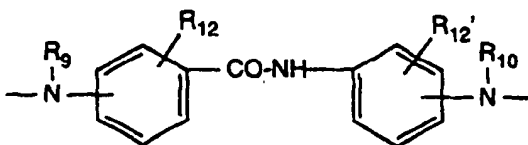
worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, B_1 ein Brückenglied der Formel

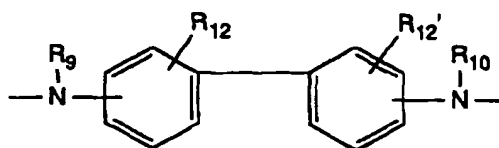




(5e),

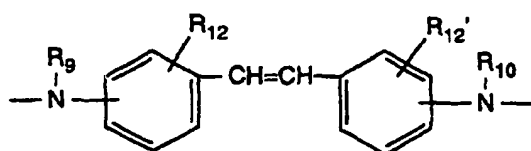


(5f),



(5g)

oder



(5h),

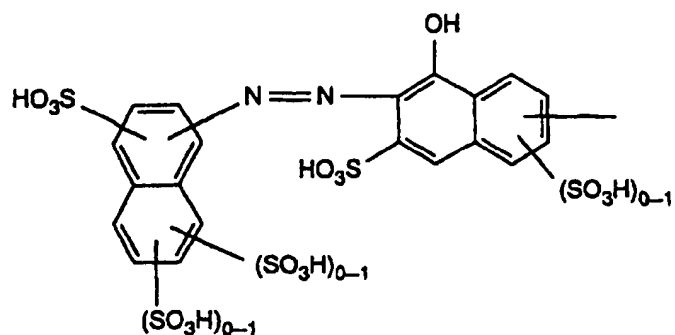
worin

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl sind,

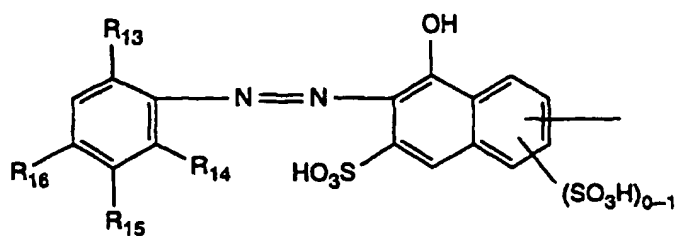
R_{12} und R_{12}' unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Halogen, Sulfo oder Carboxy stehen und

E_2 und E_3 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes und gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen -O- unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkyl oder gegebenenfalls im Cycloalkylring durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkyl- C_5 - C_7 -Cycloalkyl sind,

A_1 und A_2 unabhängig voneinander der Rest der Formel

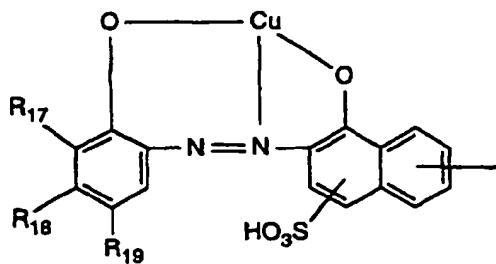


(6),



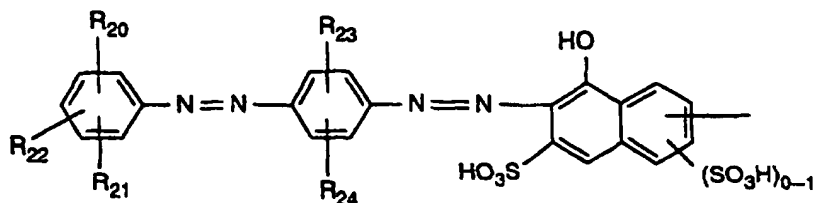
(7),

worin R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, Sulfo, Carboxy, Carbamoyl, Halogen, Cyano, Ureido, unsubstituiertes oder durch Hydroxy substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkanoylamino bedeuten;



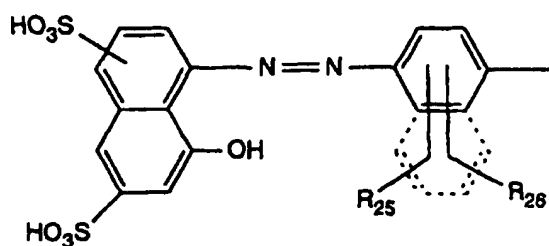
(8),

worin R_{17} , R_{18} und R_{19} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



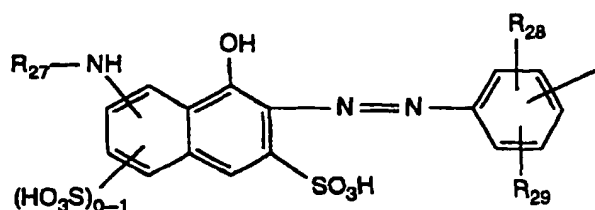
(9),

worin R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



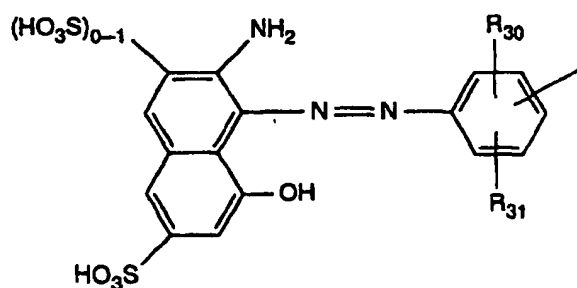
(10),

worin R_{25} und R_{26} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



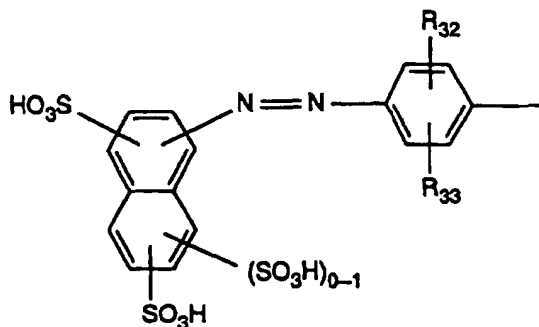
(11),

worin R_{27} Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_6 -Alkanoyl, oder gegebenenfalls im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Carboxy, Halogen, Cyano oder Ureido substituiertes Phenyl oder Benzoyl ist, und R_{28} und R_{29} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



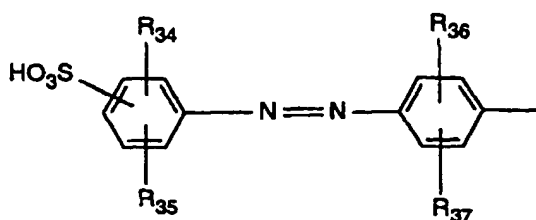
(12),

worin R_{30} und R_{31} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



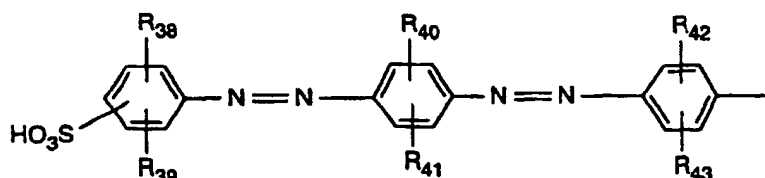
(13),

worin R_{32} und R_{33} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



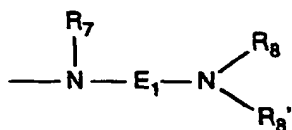
(14),

worin R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben; oder



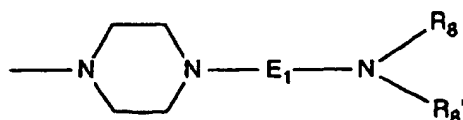
(15),

worin R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} und R_{43} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben
n die Zahl 0 oder 1 ist, und
 Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel



(3a)

oder



(3e)

bedeuten, wobei

R_7 Wasserstoff oder ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Amino oder Sulfato substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl ist,

R_8 und R_8' Wasserstoff sind und

E_1 gegebenenfalls substituiertes und gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen -O-unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkyl- C_5 - C_7 -Cycloalkyl ist.

[0005] Als C_1 - C_4 -Alkyl kommen für R_1 und R_2 z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, insbesondere Methyl oder Äthyl, vorzugsweise Methyl, in Betracht.

[0006] Bevorzugt sind R_1 und R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, insbesondere Wasserstoff.

[0007] Als C_1 - C_8 -Alkyl kommen für R_7 z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl in Betracht. Der Rest R_7 in der Bedeutung als C_1 - C_8 -Alkyl kann z.B. durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Amino oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Amino, weitersubstituiert sein.

[0008] Bevorzugt ist R_7 Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Amino substituiertes

C₁-C₄-Alkyl.

[0009] Der Rest E₁ in der Bedeutung als C₂-C₈-Alkylen kann durch eine oder mehrere Gruppen -O-, insbesondere durch eine bis drei und vorzugsweise durch eine oder zwei Gruppen -O-, unterbrochen sein. Bevorzugt sind die nicht durch eine Gruppe -O- unterbrochenen Reste. Als mögliche Substituenten für den Rest E₁ in der Bedeutung als C₂-C₈-Alkylen seien beispielsweise Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Amino oder Sulfato, insbesondere Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy, genannt. Als Beispiele für solche C₂-C₈-Alkylenreste seien 1,2-Aethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen sowie in 2-Stellung durch Hydroxy substituiertes 1,3-Propylen genannt.

[0010] Der Rest E₁ in der Bedeutung als C₅-C₇-Cycloalkylen, C₅-C₇-Cycloalkylen-C₁-C₈-Alkylen oder C₁-C₈-Alkylen-C₅-C₇-Cycloalkylen kann im Alkylenrest z.B. durch Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy und im Cycloalkylring z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, insbesondere durch Methyl, substituiert sein. Unter Cycloalkyl wird hierbei insbesondere Cyclohexyl verstanden. Als C₅-C₇-Cycloalkylen-C₁-C₈-Alkylen und C₁-C₈-Alkylen-C₅-C₇-Cycloalkylen kommen insbesondere Cyclohexylen-methylen und Methylen-cyclohexylen in Betracht, welche im Cyclohexylring durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein können.

[0011] Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest E₁ um C₂-C₈-Alkylen, für welches die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen gelten.

[0012] Die Reste Y₁ und Y₂ haben bevorzugt identische Bedeutungen.

[0013] R₉, R₁₀ und R₁₁ sind vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, insbesondere Wasserstoff.

[0014] R₁₂ und R₁₂' sind vorzugsweise Wasserstoff oder Sulfo. In dem Brückenglied der Formel (5h) bedeuten R₁₂ und R₁₂' bevorzugt Sulfo.

[0015] Die Reste E₂ und E₃ in der Bedeutung als C₂-C₈-Alkylen können durch eine oder mehrere Gruppen -O-, insbesondere durch eine bis drei und vorzugsweise durch eine oder zwei Gruppen -O-, unterbrochen sein. Bevorzugt sind die nicht durch eine Gruppe -O- unterbrochenen Reste. Als mögliche Substituenten für den die Reste E₂ und E₃ in der Bedeutung als C₂-C₈-Alkylen seien beispielsweise Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Amino oder Sulfato, insbesondere Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy, genannt. Als Beispiele für solche C₂-C₈-Alkylenreste seien 1,2-Aethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, in 2-Stellung durch Hydroxy substituiertes 1,3-Propylen sowie der Rest der Formel -(CH₂)₃-O-(CH₂)₄-O-(CH₂)₃- genannt.

[0016] Die Reste E₂ und E₃ in der Bedeutung als C₅-C₇-Cycloalkylen, C₅-C₇-Cycloalkylen-C₁-C₈-Alkylen oder C₁-C₈-Alkylen-C₅-C₇-Cycloalkylen können im Alkylenrest z.B. durch Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy und im Cycloalkylring z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, insbesondere durch Methyl, substituiert sein. Unter Cycloalkyl wird hierbei insbesondere Cyclohexyl verstanden. Als C₅-C₇-Cycloalkylen-C₁-C₈-Alkylen und C₁-C₈-Alkylen-C₅-C₇-Cycloalkylen kommen insbesondere Cyclohexylen-methylen und Methylen-cyclohexylen in Betracht, welche im Cyclohexylring durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein können.

[0017] Bevorzugt handelt es sich bei den Resten E₂ und E₃ um C₂-C₈-Alkylen, für welches die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen gelten.

[0018] Als Brückenglied B₁ ist ein der Formeln (5a), (5b), (5c) und (5h), insbesondere die der Formeln (5a), (5b) und (5c), besonders bevorzugt.

[0019] Als Reste der Formel (7) sind solche bevorzugt, worin R₁₃, R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeuten.

[0020] Als Reste der Formel (8) sind solche bevorzugt, worin R₁₇, R₁₈ und R₁₉ Wasserstoff oder Sulfo bedeuten, wobei vorzugsweise mindestens einer dieser Substituenten Sulfo ist.

[0021] Als Reste der Formel (9) sind solche bevorzugt, worin R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ und R₂₄ Wasserstoff oder Sulfo bedeuten, wobei vorzugsweise mindestens einer dieser Substituenten Sulfo ist.

[0022] Als Reste der Formel (10) sind solche bevorzugt, worin R₂₅ und R₂₆ Wasserstoff, Sulfo oder unsubstituiertes oder durch Hydroxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeuten.

[0023] Als Reste der Formel (11) sind solche bevorzugt, worin R₂₇ gegebenenfalls im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, Sulfo, Carboxy, Halogen, Cyano oder Ureido substituiertes Benzoyl ist, und R₂₈ und R₂₉ Wasserstoff oder Sulfo bedeuten.

[0024] Als Reste der Formel (12) sind solche bevorzugt, worin R₃₀ und R₃₁ Wasserstoff oder Sulfo bedeuten.

[0025] Als Reste der Formel (13) sind solche bevorzugt, worin R₃₂ und R₃₃ Wasserstoff, Sulfo, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeuten.

[0026] Als Reste der Formel (14) sind solche bevorzugt, worin R₃₄, R₃₅, R₃₆ und R₃₇ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₄-Alkanoylamino bedeuten.

[0027] Als Reste der Formel (15) sind solche bevorzugt, worin R₃₈, R₃₉, R₄₀, R₄₁, R₄₂ und R₄₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₄-Alkanoylamino bedeuten. Vorzugsweise bedeutet hierbei einer der Reste R₄₀ und R₄₁ Sulfo.

[0028] Besonders bevorzugt als Reste A₁ und A₂ sind solche der Formeln (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) und (14), vorzugsweise Reste der Formeln (6), (7), (9), (11), (12) und (14), insbesondere der Rest der Formel (6) oder (7).

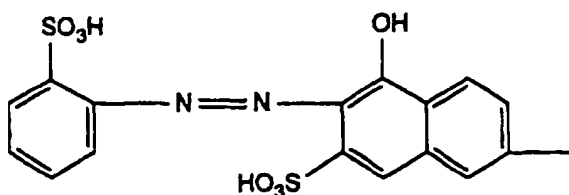
[0029] In den Farbstoffen der Formel (1) haben die Reste A₁ und A₂ bevorzugt identische Bedeutungen.

[0030] Bevorzugt ist n die Zahl 0.

[0031] Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel (1), worin R_1 und R_2 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff, sind, B_1 ein Brückenglied der Formeln (5a) bis (5h) ist, A_1 und A_2 Reste der Formeln (6) bis (15), insbesondere solche der Formeln (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) und (14), vorzugsweise solche der Formeln (6), (7), (9), (11), (12) und (14) sind, R_7 Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl ist und E_1 gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_8 -Alkyl ist. Für die Reste A_1 und A_2 sind hierbei solche der Formel (6) oder (7) von besonderem Interesse. Vorzugsweise haben A_1 und A_2 identische Bedeutungen. n ist insbesondere die Zahl 0.

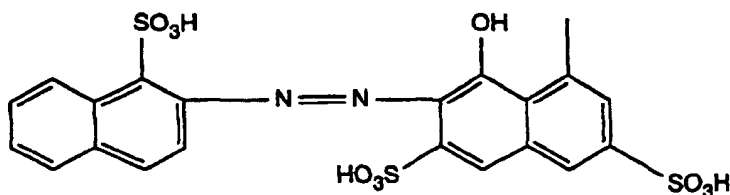
[0032] Besonders bevorzugt als Farbstoffe der Formel (1), worin n die Zahl 0 ist, sind solche, worin R_1 und R_2 Wasserstoff sind, A_1 und A_2 Reste der Formeln (7), (8), (9), (10), (11), (12) und (14), vorzugsweise solche der Formeln (7), (9), (11), (12) und (14) und insbesondere solche der Formel (7) sind, R_7 Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl ist und E_1 gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_8 -Alkyl ist, wobei die Reste A_1 und A_2 identische Bedeutungen haben.

[0033] Ganz besonders bevorzugt als Farbstoffe der Formel (1), worin n die Zahl 0 ist, sind solche, worin A_1 und A_2 Reste der Formel (7), insbesondere Reste der Formel



sind. Hierbei gelten für R_1 , R_2 und Y_1 die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen. Vorzugsweise sind hierbei R_1 und R_2 Wasserstoff. Y_1 ist hierbei vorzugsweise ein Rest der Formel (3a), worin R_7 insbesondere Wasserstoff und E_1 insbesondere gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_8 -Alkyl ist. Bevorzugt ist E_1 hierbei C_2 - C_8 -Alkyl, insbesondere Propyl.

[0034] Ganz besonders bevorzugt als Farbstoffe der Formel (1), worin n die Zahl 1 ist, sind solche, worin A_1 und A_2 Reste der Formel (6), insbesondere Reste der Formel

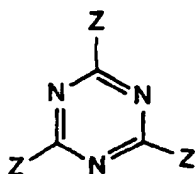


sind. Hierbei gelten für R_1 , R_2 , B_1 , Y_1 und Y_2 die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen. Vorzugsweise sind hierbei R_1 und R_2 Wasserstoff. Y_1 und Y_2 sind hierbei vorzugsweise Reste der Formel (3e), worin R_8 und R_8' Wasserstoff und E_1 insbesondere gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_8 -Alkyl ist. Bevorzugt ist E_1 hierbei C_2 - C_8 -Alkyl, insbesondere Äthyl. B_1 ist hierbei vorzugsweise ein Rest der Formel (5d), wobei R_9 , R_{10} und R_{12} insbesondere Wasserstoff bedeuten. Die Aminogruppen des Restes der Formel (5d) stehen bevorzugt in para-Stellung zueinander.

[0035] Eine weitere Gruppe von interessanten Farbstoffen der Formel (1) bilden die Farbstoffe der Formel (1a), wobei für R_1 , R_2 , X_1 , A_1 und A_2 die unter Formel (1a) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

[0036] Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1) dar.

[0037] Das Verfahren zur Herstellung von anionischen Säurefarbstoffen der Formel (1), worin n die Zahl 0 ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

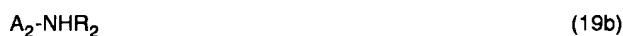


(18)

mit einer Verbindung der Formel



einer Verbindung der Formel



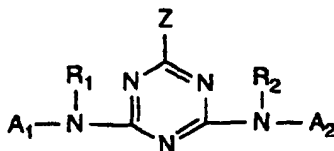
und einer Verbindung der Formel



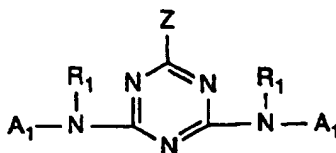
umsetzt, worin A_1 , A_2 , R_1 , R_2 und Y_1 jeweils die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben und Z Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeutet.

[0038] Vorzugsweise setzt man die Trihalogenotriazinverbindung der Formel (18) zunächst mit in etwa stöchiometrischen Mengen einer Aminoazoverbindung der Formel (19a) bei einer Temperatur von -5 bis 20°C, vorzugsweise 0 bis 5°C um, wobei der pH-Wert durch Zugabe geeigneter Basen, z.B. Alkalimetallbasen wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid oder -carbonat, neutral bis sauer, vorzugsweise bei 2 bis 7, insbesondere 2 bis 4, gehalten wird. Zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch werden zweckmässigerweise in etwa stöchiometrische Mengen einer Aminoazoverbindung der Formel (19b) gegeben und diese bei leicht erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 30 bis 60°C und einem neutralen bis leicht sauren pH-Wert, der vorzugsweise 6 bis 7 beträgt, mit dem Triazinderivat zur Reaktion gebracht. Handelt es sich bei den Verbindungen der Formeln (19a) und (19b) um identische Aminoazoverbindungen, so setzt man ca. 2 Äquivalente dieses Aminoazofarbstoffes mit 1 Äquivalent Triazinverbindung um, wobei die Temperatur vorzugsweise zunächst bei -5 bis 20°C gehalten und dann auf ca. 30 bis 60°C erhöht wird.

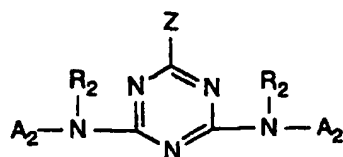
[0039] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Triazinverbindung der Formel (18) mit einem Gemisch enthaltend sowohl eine Verbindung der Formel (19a) als auch eine davon verschiedene Verbindung der Formel (19b) umzusetzen, wobei ein Gemisch erhalten wird, welches eine asymmetrische Verbindung der Formel



und zwei symmetrischen Verbindungen der Formeln



und

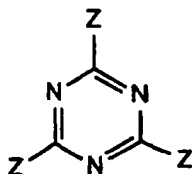


enthält.

[0040] Die gemäß den oben beschriebenen Verfahren erhältlichen Triazinylfarbstoffe enthalten noch ein Halogenatom Z, welches durch Reaktion mit einer Verbindung der Formel (20a) bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise 70 bis 100°C, und einem neutralen bis leicht alkalischen pH-Wert, der je nach eingesetzter Verbindung der Formel (20a) z. B. 7 bis 9 beträgt, in eine Gruppe Y₁ umgewandelt werden kann.

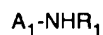
[0041] Die Verbindungen der zuvor angegebenen Formel (1), worin n die Zahl 1 bedeutet, werden hergestellt, z.B. indem man

a) unabhängig voneinander eine Verbindung der Formel



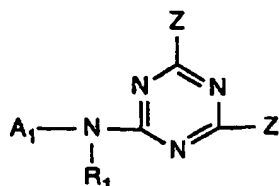
(18)

mit einer Verbindung der Formel



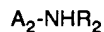
(19a)

zur Verbindung der Formel



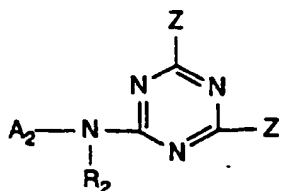
(21a)

umsetzt und eine weitere Verbindung der Formel (18) mit einer Verbindung der Formel



(19b)

zur Verbindung der Formel



(21b)

umsetzt,

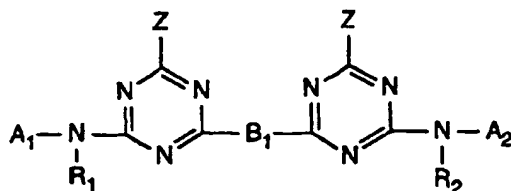
b) eine Verbindung der Formel



(22a)

nacheinander in beliebiger Reihenfolge mit den gemäss a) erhältlichen Verbindungen der Formel (21a) und (21b) umgesetzt und

c) die gemäss b) erhältliche Verbindung der Formel



(23)

mit mindestens einer der Verbindungen der Formeln



umsetzt, worin A_1 , A_2 , R_1 , R_2 , Y_1 , Y_2 und B_1 jeweils die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben und Z Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeutet.

[0042] Die Umsetzung der Verbindung der Formel (18) mit der Verbindung der Formel (19a) bzw. (19b) gemäss Schritt a) erfolgt hierbei vorteilhaft wie zuvor beschrieben.

[0043] Die Reaktion der Verbindung der Formel (22a) mit den gemäss a) erhaltenen Verbindungen der Formel (21a) und (21b) wird vorzugsweise bei leicht erhöhter Temperatur, vorteilhaft z.B. bei 30 bis 50°C, und einem neutralen bis leicht sauren pH, der z.B. 6 bis 7 beträgt, durchgeführt, wobei man zweckmässig in etwa stöchiometrische Mengen der Verbindungen (21a), (21b) und (22a) einsetzt. Handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (19a) und (19b) um identische Aminoazoverbindungen, so stellt man vorteilhaft zunächst 2 Mol-Aequivalente der Verbindung der Formel (21a) her und setzt diese mit ca. 1 Mol-Aequivalent Verbindung der Formel (22a) um. Die gemäss b) erhältlichen Verbindungen der Formel (23) enthalten noch 2 Halogenatome Z, die vorteilhaft wie zuvor beschrieben in eine Gruppe Y_1 bzw. Y_2 umgewandelt werden können.

[0044] Die anionischen Säurefarbstoffe der Formel (1) liegen entweder in der Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

[0045] Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischenamins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Mono-, Di- oder Triäthanolamins genannt.

[0046] Die Bedeutung Sulfo umfasst generell die freie Säureform ($-SO_3H$) als auch die Salzform.

[0047] Bei den Farbstoffen der Formel (1) handelt es sich um anionische Säurefarbstoffe. In diesen ist die Zahl der anionischen Gruppen, insbesondere die Zahl der Sulfogruppen, grösser als die Zahl der kationischen Gruppen. Unter kationischen Gruppen sind solche zu verstehen, welche unter den üblichen Färbebedingungen eine kationische La-

dung tragen. Als Beispiele seien aliphatisch gebundene Aminoreste zu genannt. Die im Triazinring vorhandenen sowie die an den Triazinrest gebundenen Stickstoffatome tragen keine kationische Ladung.

[0048] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der anionischen Säurefarbstoffe der Formel (1) zum Färben oder Bedrucken von stickstoffhaltigen und insbesondere hydroxylgruppenhaltigen Fasermaterialien.

[0049] Die erfindungsgemässen anionischen Säurefarbstoffe der Formel (1) eignen sich also zum Färben und Bedrucken von stickstoffhaltigen oder insbesondere von cellulosischen Fasermaterialien, vorzugsweise von textilen Fasermaterialien, aus Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden, sowie bevorzugt aus den cellulosischen Fasern, wie Rayon, Baumwolle oder Hanf. Ferner seien Papier und Leder genannt.

[0050] Bezüglich ihrer färberischen Eigenschaften können sie als direktziehende oder Direktfarbstoffe (C.I. direct dyes) bezeichnet werden.

[0051] Ebenfalls können textile Fasermaterialien aus Mischfasern, wie z.B. aus Wolle/Baumwoll-, Polyamid/Baumwoll-, Polyacryl/Baumwoll- oder insbesondere Polyester/Baumwoll-Mischfasern durch Einbad-Färbeverfahren und in Gegenwart von Farbstoffen für die jeweils anderen Fasertypen gefärbt werden.

[0052] Die textilen Fasermaterialien können in den verschiedensten Verarbeitungszuständen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

[0053] Man erhält egale Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere guten Reib-, Nass-, Nassreib-, Schweiss- und Lichtechtheiten. Sofern nötig, kann man die Nassechtheiten, insbesondere die Waschechtheit, der erhaltenen Direktfärbungen und -drucke durch eine Nachbehandlung mit sog. Fixiermitteln noch wesentlich verbessern.

[0054] Die erfindungsgemässen anionischen Säurefarbstoffe der Formel (1) sind gut mit anderen Farbstoffen, insbesondere Dispersionsfarbstoffen, kombinierbar. Die erfindungsgemässen anionischen Säurefarbstoffe der Formel (1) weisen eine ausreichende Hochtemperatur-Stabilität auf und lassen sich so unter den Färbebedingungen für Polyesterfasern, d.h. bei Temperaturen im Bereich von etwa 100 bis 150°C, vorzugsweise von 110 bis 130°C, aus wässriger Flotte und bei einem pH-Wert von 4 bis 7,5, vorzugsweise 5 bis 7, färben.

[0055] Damit ist es möglich, übliche Dispersionsfarbstoffe zusammen mit den erfindungsgemässen erfindungsgemässen anionischen Säurefarbstoffen der Formel (1) in einem einstufigen, einbadigen Verfahren zum Färben von Polyester/Baumwoll-Mischfasern (Mischgewebe) einzusetzen, wobei beide Faserarten gleichmässig und echt durch den jeweiligen Farbstoff angefärbt werden. Verwendet man einen Dispersionsfarbstoff mit gleicher Nuance wie die erfindungsgemässen anionischen Säurefarbstoffe der Formel (1) sie aufweisen, so ist es auch möglich Ton-in-Ton-Färbungen zu erhalten.

[0056] Mit der Bereitstellung der erfindungsgemässen anionischen Säurefarbstoffe der Formel (1) kann man das Färben von textilen Mischfasern (Mischgeweben), z.B. solchen aus Polyester- und Cellulosefasern, wesentlich vereinfachen. Die an sich übliche Färbung jeder Faserart einer Fasermischung in einem separaten Arbeitsgang unter Anwendung unterschiedlicher Färbebedingungen ist damit nicht mehr nötig.

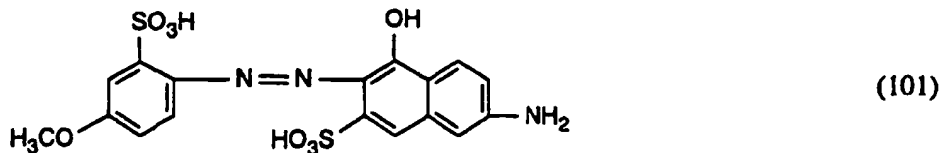
[0057] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben. Gewichtsteile und Volumenteile stehen in gleicher Beziehung zueinander wie Kilogramm und Liter. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1:

[0058]

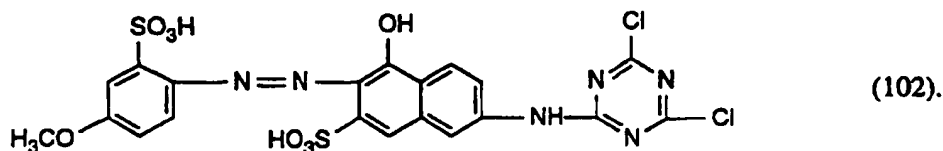
a) In einem Mixer werden 20,3 Teile Cyanurchlorid, 100 Teile Wasser und 100 Teile Eis gemahlen. Die so erhaltene Suspension wird mit 200 Teilen Wasser verdünnt und vorgelegt.

Dann wird eine Lösung aus 670 Teilen Wasser und 46,4 Teilen einer Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel



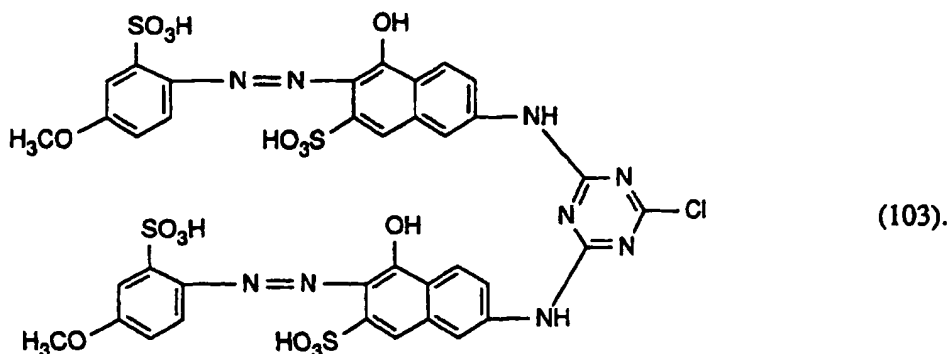
entspricht, bei einer Temperatur von 0 bis 5°C innerhalb von 1,5 Stunden zu der wie oben angegeben erhaltenen

Cyanurchloridsuspension getropft. Hierbei wird der pH durch Zugabe einer 2-normalen wässrigen Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 2,5 bis 3 gehalten. Anschliessend lässt man eine Stunde ausreagieren. Die so erhaltene Lösung enthält die in Form der freien Säure angegebene Verbindung der Formel



Die Verbindung der Formel (102) kann durch Aussalzen isoliert werden, oder vorteilhaft direkt als Lösung für eine weitere Kondensation eingesetzt werden.

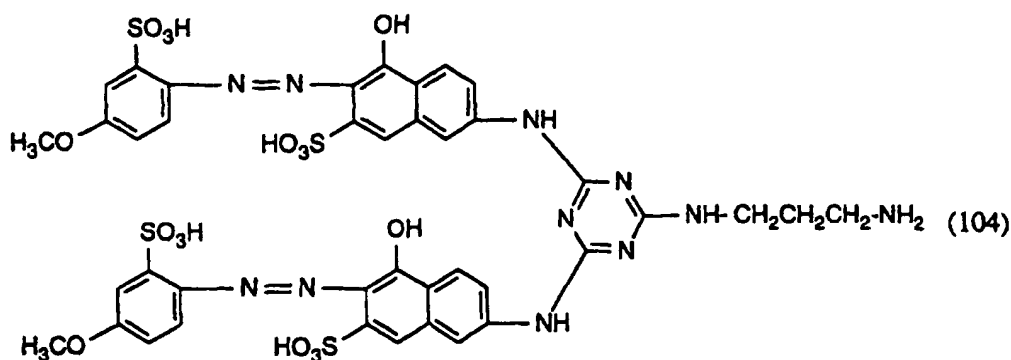
b) Die wie oben unter a) angegeben erhaltliche Lösung der Verbindung der Formel (102) wird mit einer Lösung aus 570 Teilen Wasser und 46,4 Teilen der Verbindung der Formel (101) versetzt und der pH wird auf einen Wert von 6,5 gestellt. Anschliessend wird die Temperatur auf 40 bis 50°C erhöht, wobei der pH durch Zugabe einer 2-normalen wässrigen Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 6,5 gehalten wird. Nach ca. 13 Stunden ist die Kondensation beendet. Die so erhaltene Lösung enthält die in Form der freien Säure angegebene Verbindung der Formel



Die Verbindung der Formel (103) kann durch Aussalzen mittels Natriumchlorid/Kaliumchlorid isoliert werden, oder direkt als Lösung für eine weitere Kondensation eingesetzt werden.

c) 14,71 Teile der Verbindung der Formel (103) mit einem Gehalt von 69,2%, welche zuvor durch Aussalzen von der wie oben unter b) angegeben erhaltlichen Lösung abgeschieden wird, werden mit 200 Teilen Wasser versetzt und auf eine Temperatur von 85°C erwärmt.

[0059] Dann wird eine Lösung aus 30 Teilen Wasser und 1,53 Teilen 1,3-Diaminopropan, welche durch Zugabe von 2-normaler Salzsäure auf einen pH-Wert von 8,5 gestellt ist, zu der wie oben unter c) hergestellten Lösung der Verbindung der Formel (103) gegeben. Man erhitzt 4 Stunden auf eine Temperatur von 85°C und hält den pH durch Zugabe einer 2-normalen wässrigen Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 8,5. Zur Abscheidung werden 25 Teile Natriumchlorid eingestreut und gleichzeitig wird der pH durch Zugabe von Essigsäure schrittweise auf einen Wert von 7 gestellt. Anschliessend lässt man auf eine Temperatur von 30°C abkühlen und nutsch den ausgefallenen Farbstoff ab. Nach dem Trocknen erhält man einen Farbstoff, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel



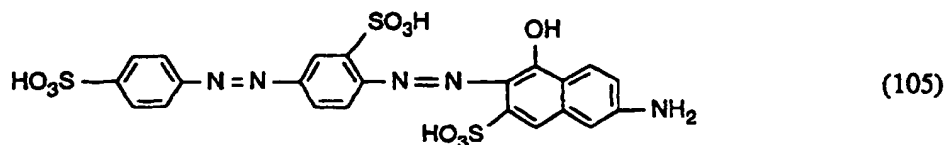
entspricht. Der Farbstoff der Formel (104) färbt Baumwolle in roten Farbtönen.

Beispiel 2:

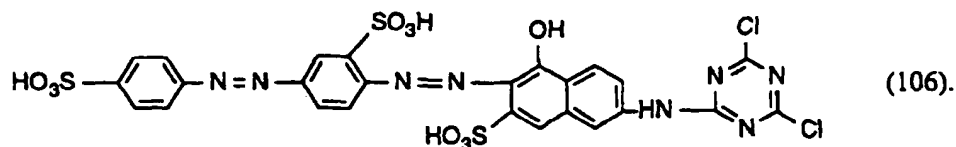
[0060]

a) In einem Mixer werden 27,7 Teile Cyanurchlorid, 100 Teile Wasser und 100 Teile Eis gemahlen. Die so erhaltene Suspension wird vorgelegt.

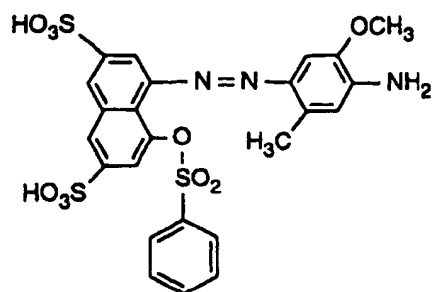
Dann wird eine auf einen pH-Wert von 5 gestellte Lösung aus 3000 Teilen Wasser und 91 Teilen einer Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel



entspricht, bei einer Temperatur von 0 bis 5°C innerhalb von einer Stunde zu der wie oben angegeben erhaltenen Cyanurchloridsuspension getropft. Hierbei wird der pH durch Zugabe einer 2-normalen wässrigen Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 2 gehalten. Dann wird der pH auf einen Wert von 5 gestellt und man lässt ca. 4 Stunden bei dem pH-Wert von 5 und bei Raumtemperatur ausreagieren. Die so erhaltene Lösung enthält die in Form der freien Säure angegebene Verbindung der Formel



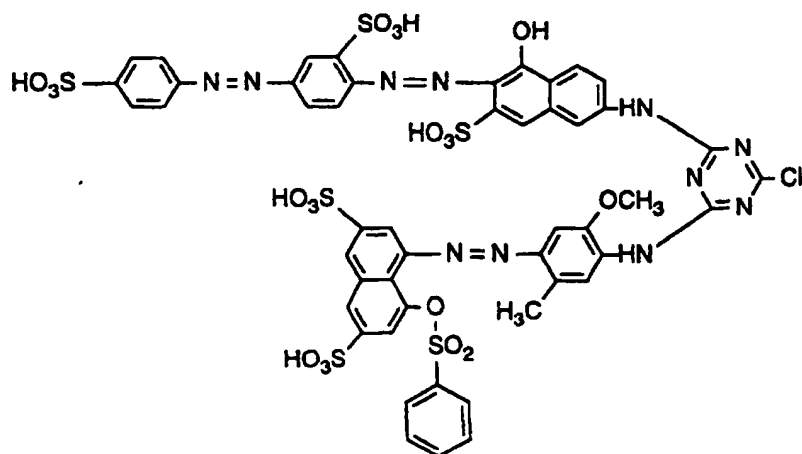
b) Es wird eine Lösung hergestellt, welche 2000 Teile Wasser und 91 Teile der in Form der freien Säure angegebenen Verbindung der Formel



(107)

enthält und auf einen pH-Wert von 6 gestellt ist.

Diese Lösung der Verbindung der Formel (107) wird bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde zu der wie oben unter a) angegeben erhältlichen Lösung der Verbindung der Formel (106) getropft, wobei der pH durch Zugabe einer 2-normalen wässrigen Natriumcarbonatlösung bei einem Wert von 5,7 gehalten wird. Dann wird die Temperatur auf 52 bis 55°C erhöht und der pH wird weiterhin bei einem Wert von 5,7 gehalten. Man lässt 20 Stunden ausreagieren. Dann wird auf eine Temperatur von 50°C abgekühlt und mit 500 Teilen Natriumchlorid ausgesalzen und zur Vervollständigung der Abscheidung tropfenweise mit 1200 Teilen Aethanol versetzt. Man rührt noch 2 Stunden aus und nutscht das ausgefallene Produkt ab. Nach dem Trocknen erhält man eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel

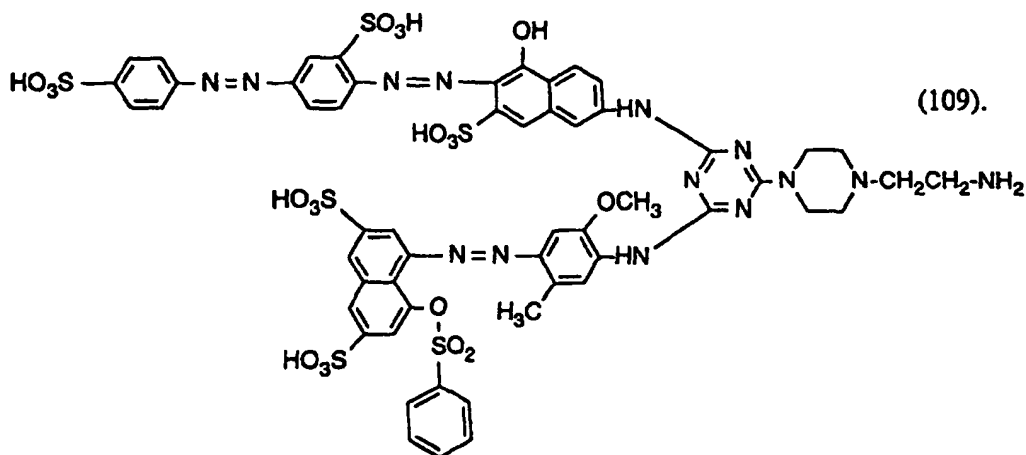


(108)

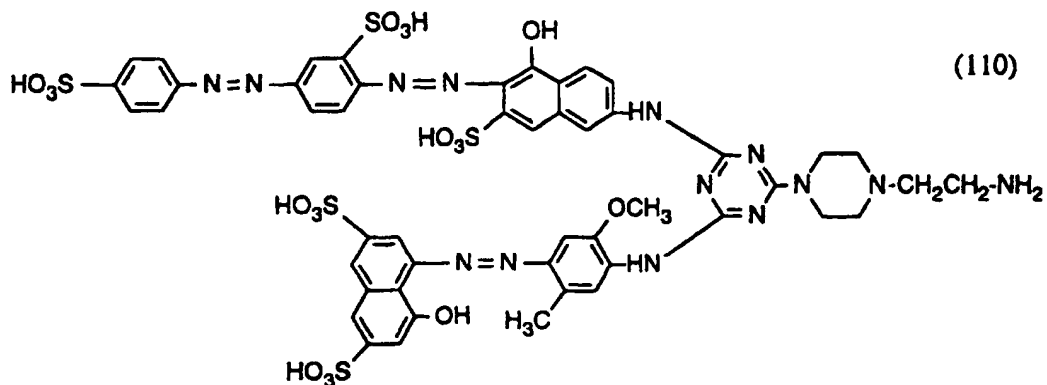
entspricht.

c) 13,13 Teile der wie unter b) angegeben erhältlichen Verbindung der Formel (108) mit einem Gehalt von 75,7% werden mit 180 Teilen Wasser versetzt. Diese Lösung wird auf einen pH-Wert von 6 gestellt und auf eine Temperatur von 85°C erwärmt.

Dann wird eine Lösung aus 20 Teilen Wasser und 1,46 Teilen 1-(2-Aminoäthyl)-piperazin, welche durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 6,5 gestellt ist, zu der wie oben unter c) hergestellten Lösung der Verbindung der Formel (108) gegeben. Man erhitzt 15 Stunden auf eine Temperatur von 85°C und hält den pH durch Zugabe einer 1-normalen wässrigen Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 6,5. Die so erhaltene Reaktionslösung enthält die in Form der freien Säure angegebene Verbindung der Formel

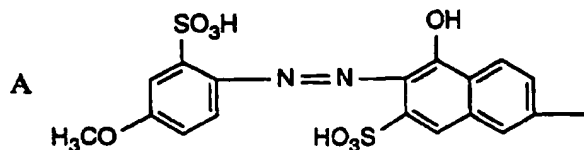


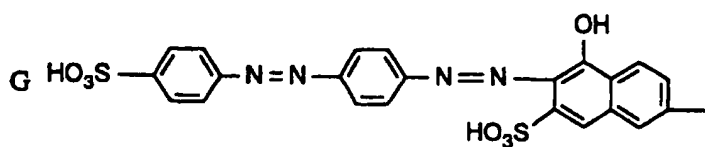
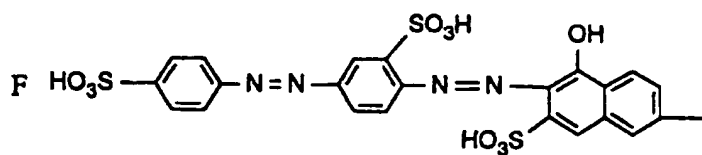
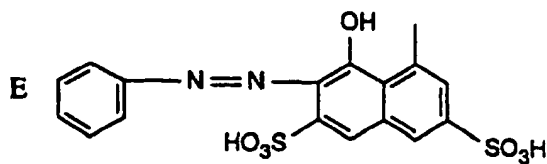
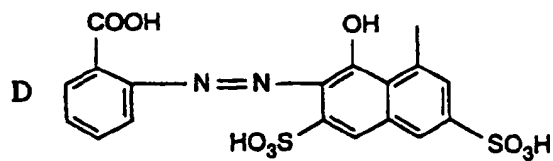
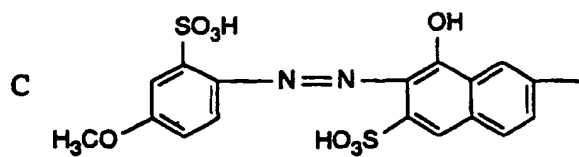
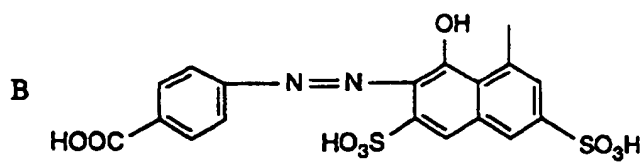
d) Zur Abspaltung des Sulfonsäureesters der Verbindung der Formel (109) werden bei einer Temperatur von 85°C 11 Teile einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (30%-ig) zu der wie oben unter c) angegeben erhältlichen Lösung der Verbindung der Formel (109) gegeben, und man lässt ca. 2 bis 3 Stunden reagieren. Dann wird mit einer 2-normalen wässrigen Salzsäurelösung auf einen pH-Wert von 9 gestellt und das ausgefallene Produkt abfiltriert und getrocknet. Man erhält einen Farbstoff, der in Form der freien Säure der Verbindung der Formel

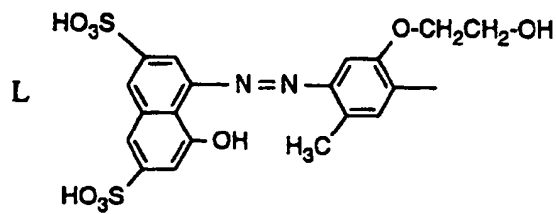
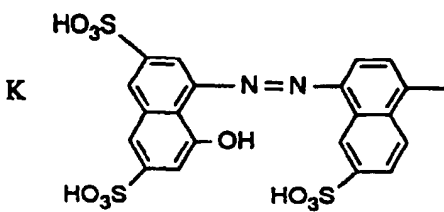
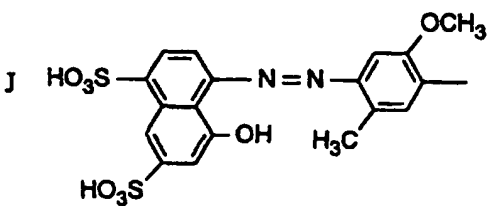
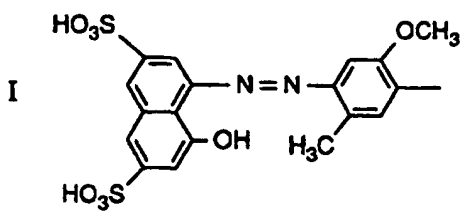
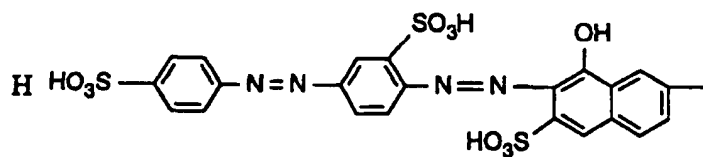


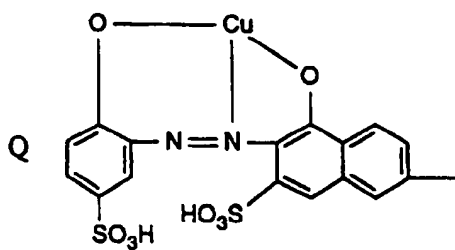
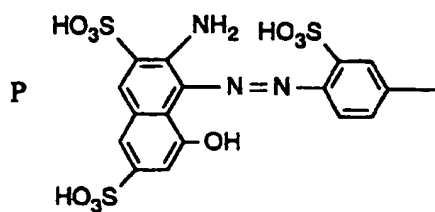
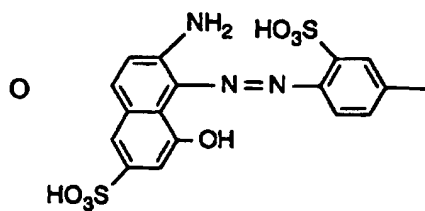
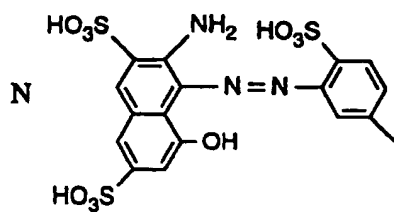
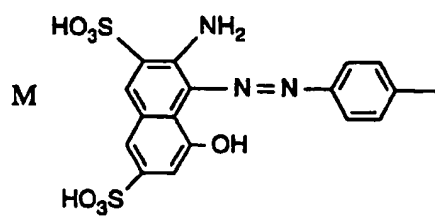
entspricht. Der Farbstoff der Formel (110) färbt Baumwolle in roten Farbtönen.

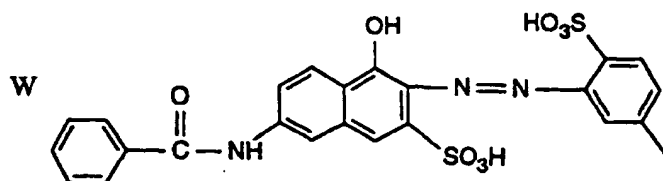
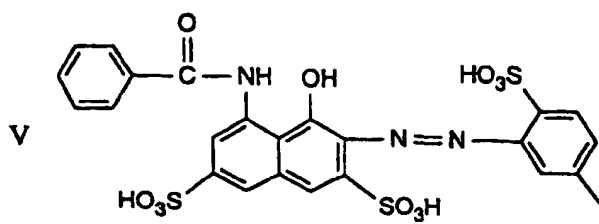
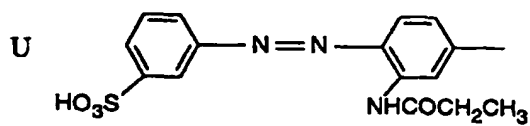
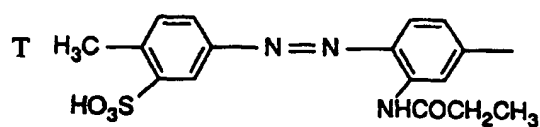
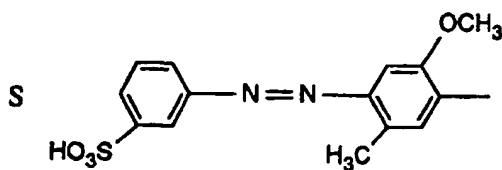
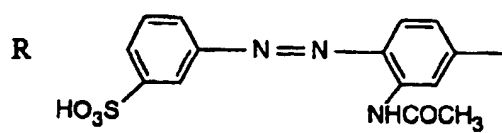
[0061] In den folgenden Tabellen aufgeführte Reste A_1 und A_2 sind mit den Bezeichnungen A bis Z6 gekennzeichnet und haben dort folgende Bedeutungen:

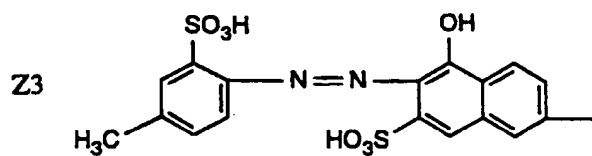
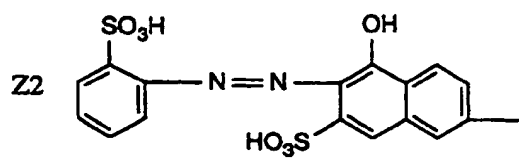
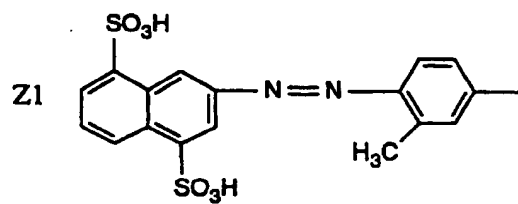
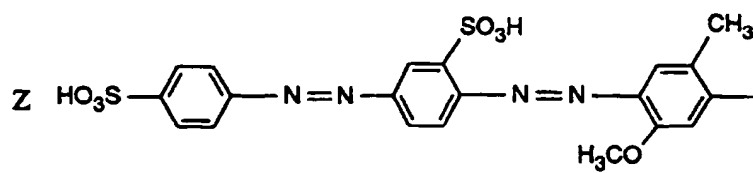
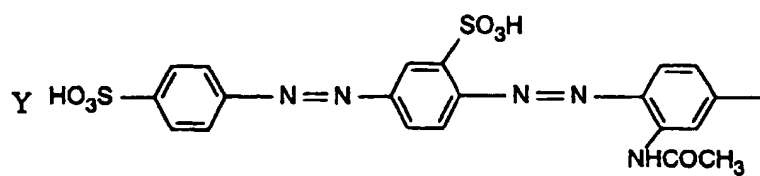
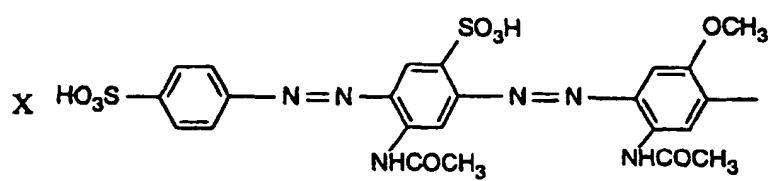


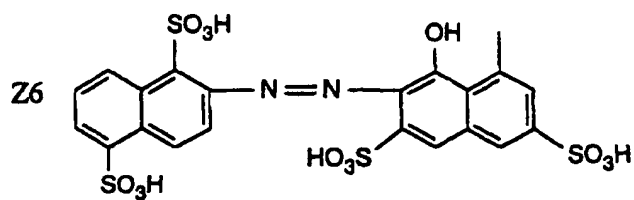
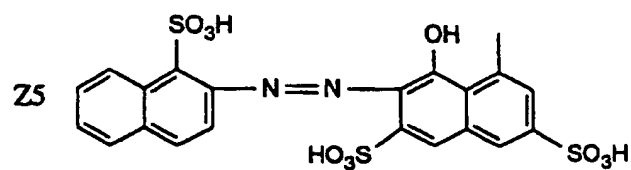
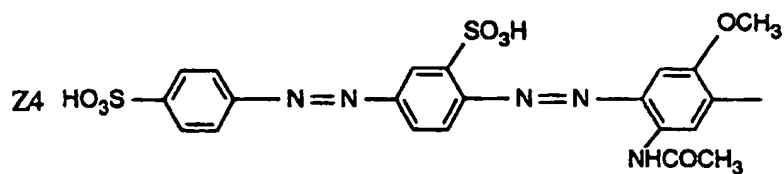




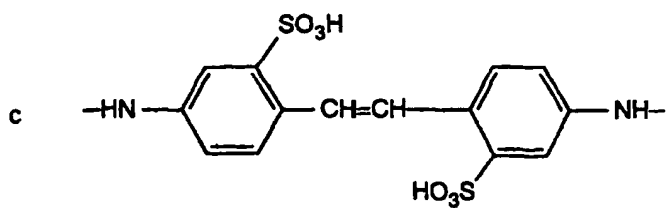
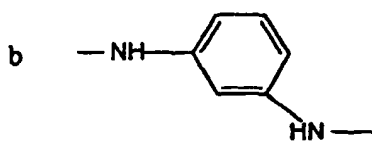
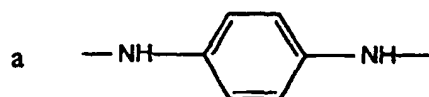


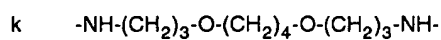
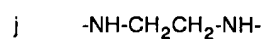
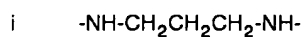
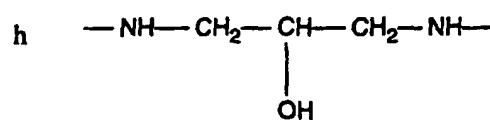
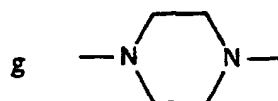
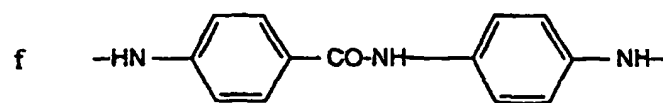
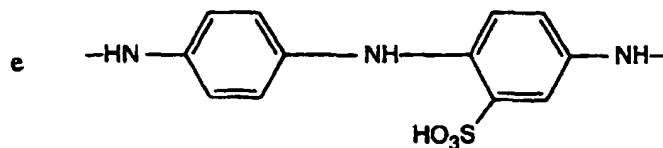
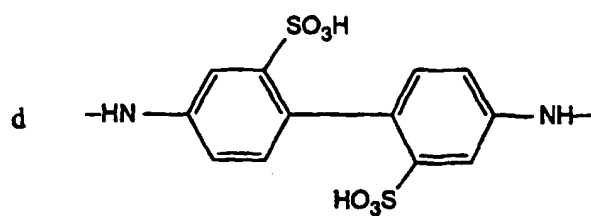




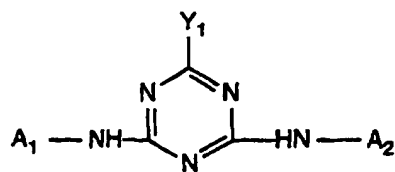


[0062] In den folgenden Tabellen aufgeführte Brückenglieder B₁ sind mit den Bezeichnungen a bis 1 gekennzeichnet und haben dort folgende Bedeutungen:





[0063] Beispiele 3 bis 60: In analoger Weise zu den Beispielen 1 und 2 können Farbstoffe der allgemeinen Formel



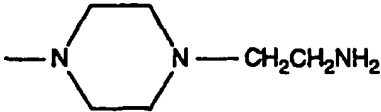
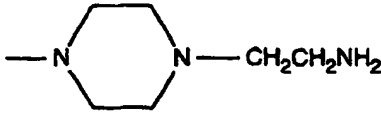
10 erhalten werden, wobei A_1 , A_2 und Y_1 die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen haben. Die in der Tabelle 1 in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffe färben Baumwolle in den in Spalte 5 der Tabelle aufgeführten Farbtönen.

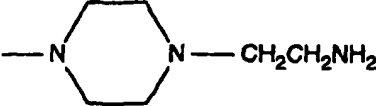
[0064] Die Bezeichnungen A bis Z6 für die Reste A_1 und A_2 haben die oben angegebenen Bedeutungen.

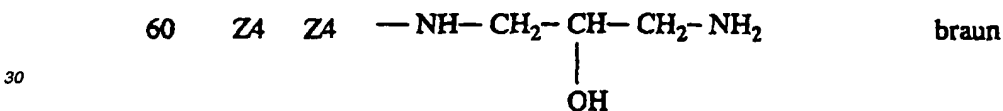
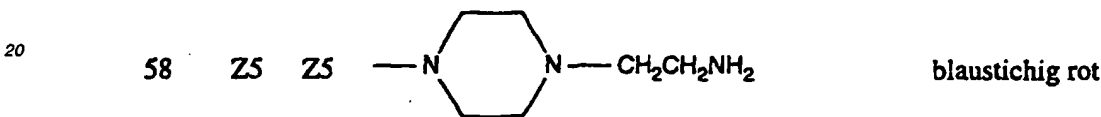
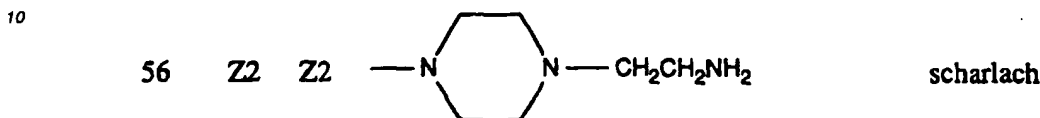
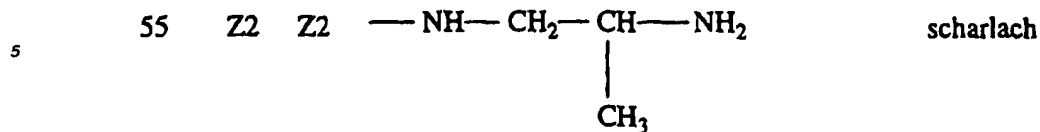
Tabelle 1

Bsp.	A ₁	A ₂	Y ₁	Farbton auf Baumwolle
3	A	A	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	scharlach
4	A	A	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	scharlach
5	A	A	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	scharlach
6	A	A	$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	scharlach
7	A	F	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	rot
8	A	F	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	rot
9	F	F	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
10	F	F	$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	blaustichig rot
11	F	I	$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	blaustichig rot

12	F	I	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
13	F	I	$\begin{array}{c} \text{---NH---CH}_2\text{---CH---NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	blaustichig rot
14	F	I	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$	blaustichig rot
15	I	I	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	orange
16	I	A	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	scharlach
17	M	M	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	pink
18	M	G	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	pink
19	M	F	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
20	M	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
21	Q	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	bordeaux-braun
22	Q	G	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	bordeaux
23	Q	F	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	bordeaux
24	Q	N	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	bordeaux
25	Q	V	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	bordeaux
26	Q	V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---NH---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	bordeaux
27	Q	Q	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	bordeaux

5	28	C	Q	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	scharlach-orange
10	29	R	Q	$\begin{array}{c} \text{---NH---CH}_2\text{---CH---NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	braun
15	30	D	V	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	pink
20	31	D	V		pink
25	32	D	P		rot-violett
30	33	D	P	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	rot-violett
35	34	X	E	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---NH---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	braun-rot
40	35	X	X	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	braun-rot
45	36	X	Q	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	braun-bordeaux
50	37	X	F	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	braun
	38	X	K	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	braun
	39	X	T	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	braun-orange
55	40	O	T	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	orange

5	41	W	T	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	orange
	42	J	T	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	orange
10	43	F	T	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	orange
	44	I	Y	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	orange
15	45	L	P	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	rot
20					
	46	L	O	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	rot
25	47	V	M	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	pink
	48	V	V	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	rot
30					
	49	V	V		rot
35					
	50	V	I	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
40	51	V	Z	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	orange-rot
	52	V	F	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
45					
	53	Z2	Z2	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	scharlach
50	54	Z2	Z2	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	scharlach
55					

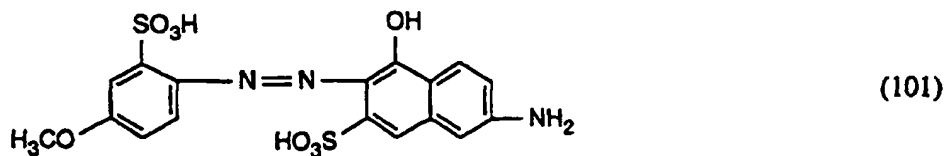


Beispiel 61:

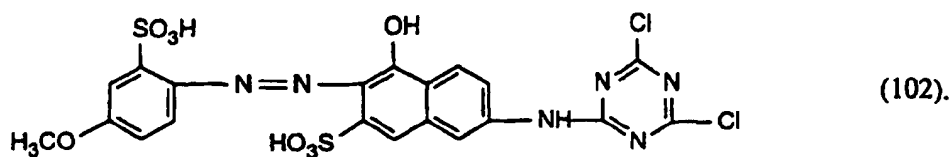
[0065]

a) In einem Mixer werden 20,3 Teile Cyanurchlorid, 100 Teile Wasser und 100 Teile Eis gemahlen. Die so erhaltene Suspension wird mit 200 Teilen Wasser verdünnt und vorgelegt.

Dann wird eine Lösung aus 670 Teilen Wasser und 46,4 Teilen einer Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel

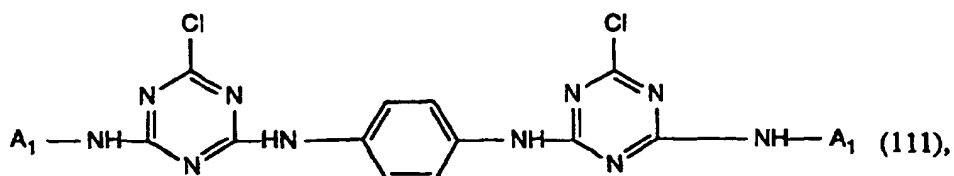


entspricht, bei einer Temperatur von 0 bis 5°C innerhalb von 1,5 Stunden zu der wie oben angegeben erhaltenen Cyanurchloridsuspension getropft. Hierbei wird der pH durch Zugabe einer 2-normalen wässrigen Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 2,5 bis 3 gehalten. Anschliessend lässt man eine Stunde ausreagieren. Die so erhaltene Lösung enthält die in Form der freien Säure angegebene Verbindung der Formel

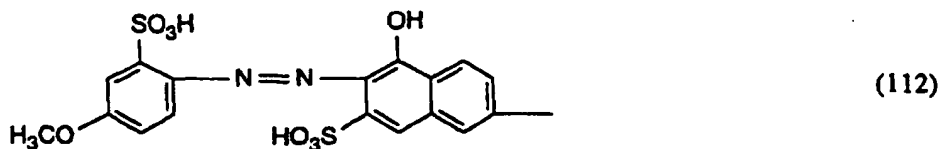


10 Die Verbindung der Formel (102) kann durch Aussalzen isoliert werden, oder vorteilhaft direkt als Lösung für eine weitere Kondensation eingesetzt werden.

15 b) Die wie oben unter a) angegeben erhältliche Lösung der Verbindung der Formel (102) wird mit 5,4 Teilen 1,4-Diaminobenzol versetzt und auf eine Temperatur von 40°C erwärmt. Durch Zugabe einer 2-normalen wässrigen Kaliumhydrogencarbonatlösung wird der pH bei einem Wert von 6,5 gehalten und man lässt ca. 18 bis 20 Stunden ausreagieren. Die so erhaltene Lösung enthält die in Form der freien Säure angegebene Verbindung der Formel

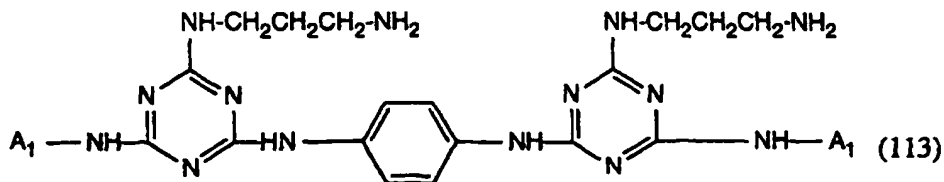


25 worin A₁ ein Rest der Formel



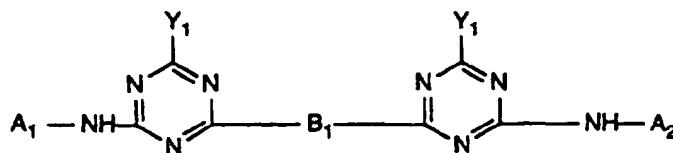
35 ist. Die Verbindung der Formel (111) kann mittels Natriumchlorid und durch Zugabe von Aethanol abgeschieden werden, oder vorteilhaft direkt als Lösung für eine weitere Kondensation eingesetzt werden.

40 c) Die wie oben unter b) angegeben erhältliche Lösung der Verbindung der Formel (111) wird mit einer Lösung aus 150 Teilen Wasser und 22,2 Teilen 1,3-Diaminopropan, welche zuvor durch Zugabe einer 2-normalen Salzsäurelösung auf einen pH-Wert von 8,5 gestellt wurde, versetzt und anschliessend auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Hierbei wird der pH konstant bei einem Wert von 8,5 gehalten. Man lässt 20 Stunden ausreagieren, stellt den pH auf einen Wert von 7 und salzt mit einer wässrigen Natriumchloridlösung (10%-ig) aus. Das erhaltene Produkt wird abgenutscht und getrocknet. Man erhält einen Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel



55 entspricht, wobei A₁ der oben angegebene Rest der Formel (112) ist. Der Farbstoff der Formel (113) färbt Baumwolle in roten Farbtönen.

[0066] Beispiele 62 bis 98: In analoger Weise zu Beispiel 61 können Farbstoffe der allgemeinen Formel

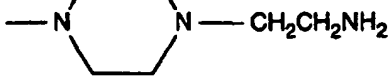
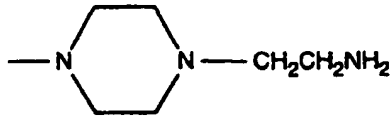
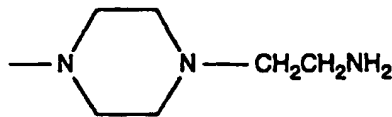
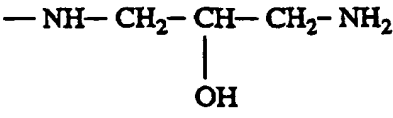
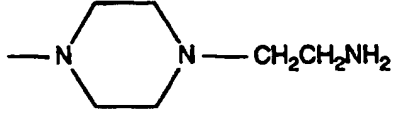
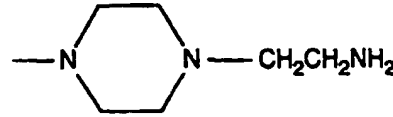


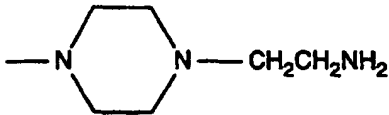
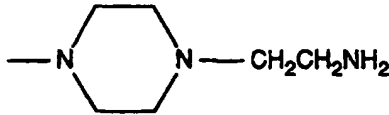
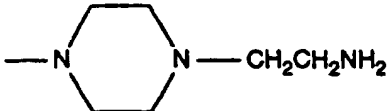
erhalten werden, wobei A_1 , A_2 , B_1 und Y_1 die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Bedeutungen haben. Die in der Tabelle 2 in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffe färben Baumwolle in den in Spalte 6 der Tabelle 2 aufgeführten Farbtönen.

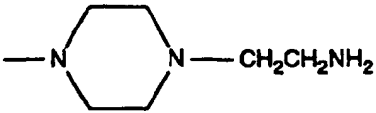
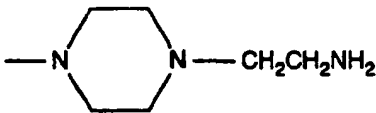
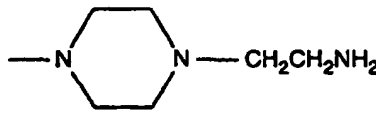
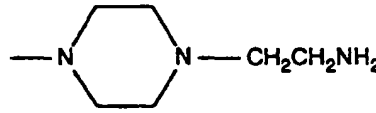
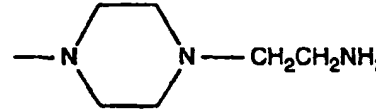
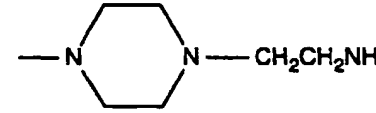
[0067] Die Bezeichnungen A bis Z6 für die Reste A_1 und A_2 und die Bezeichnungen a bis h für das Brückenglied B_1 haben die oben angegebenen Bedeutungen.

Tabelle 2

Bsp.	A_1	A_2	B_1	Y_1	Farbton auf Baumwolle
------	-------	-------	-------	-------	--------------------------

5	62	F	F	d		blaustichig rot
10	63	I	I	e	-NH-CH ₂ CH ₂ -NH ₂	orange
15	64	B	B	a		pink
20	65	B	B	b		pink
25	66	M	M	c	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	pink
30	67	Q	Q	c	-NH-(CH ₂) ₄ -NH ₂	bordeaux
35	68	Q	Q	g	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	bordeaux
40	69	R	R	c		zitronengelb
45	70	E	E	c	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	pink
50	71	E	E	c		pink
55	72	X	X	a	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	braun
	73	V	V	c		rot
	74	V	V	c	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	rot

75	V	V	b	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	rot
76	Z2	Z2	a	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	orange
77	F	F	b	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	rot
78	I	F	b		rot
79	Z5	Z5	a		blaustichig rot
80	Z1	Z5	a	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
81	Z5	Z5	a	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
82	Z5	Z5	b	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
83	Z5	Z5	b	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
84	Z5	Z5	b	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
85	Z5	Z5	g	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	blaustichig rot
86	Z5	Z5	g		blaustichig rot

5	87	Z5	Z5	g	$\begin{array}{c} \text{—NH—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	blaustichig rot
10	88	Z6	Z6	a	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$	blaustichig rot
15	89	Z6	Z6	b		blaustichig rot
20	90	Z6	Z6	g		blaustichig rot
25	91	Z6	Z6	g	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$	blaustichig rot
30	92	X	X	a		braun
35	93	X	X	b		braun
40	94	X	X	g	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$	braun
45	95	X	X	g		braun
50	96	Z4	Z4	c	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$	braun
55	97	Z4	Z4	c		braun
	98	Z4	Z4	g	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$	braun

Färbvorschrift 1

[0068] 10 Teile Baumwollgewebe (gebleicht und mercerisiert) werden bei ca. 30°C in ein Färbebad eingebracht, welches 200 Teile Wasser und 0,35 Teile Farbstoff des Beispiels 1 enthält. Die Flotte wird innerhalb von 30 Minuten auf 95°C erhitzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dann werden 4 Teile Natriumsulfat zugesetzt und noch weitere 45 Minuten bei 95°C gefärbt. Danach wird das Färbebad innerhalb von 15 Minuten auf 80°C abgekühlt und noch 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Die Färbung wird dann gründlich mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Färbvorschrift 2

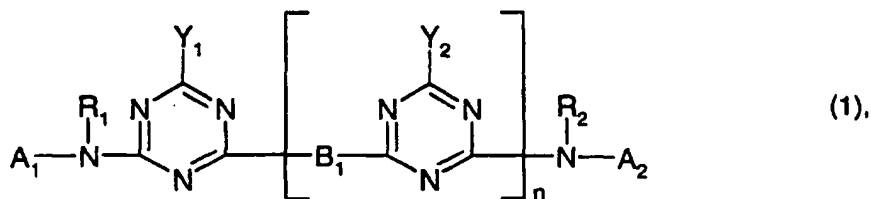
[0069] Man verfährt wie in der Färbvorschrift 1 beschrieben, gibt jedoch nach Abschluss des Färbvorgangs die kalt gespülte Färbung in ein frisches ca. 30°C warmes Bad, welches 200 Teile Wasser und 0,2-0,6 Teile eines kationischen Nachbehandlungsmittels (Amin-Formaldehyd-Dicyandiamid-Kondensationsprodukt oder Zubereitung auf der Basis von Dicyandiamid und Diäthylentriamin) enthält. Die Färbung wird 30 Minuten bei 30°C nachbehandelt und anschliessend ohne weiteren Spülprozess getrocknet; man erhält eine Färbung mit verbesserten Nassechtheiten.

Färbvorschrift 3

[0070] Man verfährt wie in der Färbvorschrift 1 beschrieben, gibt jedoch nach Abschluss des Färbvorgangs die kalt gespülte Färbung in ein frisches ca. 25°C warmes Bad, welches 200 Teile Wasser, 1 Teil Natriumsulfat und 0,6 Teile eines faserreaktiven kationischen Nachbehandlungsmittels auf Basis von N-Methyldialkylamin und Epichlorhydrin enthält. Die Temperatur wird innerhalb von 15 Minuten auf 40°C erhöht, 0,8 Teile 30%ige Natriumhydroxidlösung zugegeben und die Färbung weitere 45 Minuten bei 40°C behandelt. Die Färbung wird schliesslich heiss gespült und getrocknet; sie weist verbesserte Nassechtheiten auf.

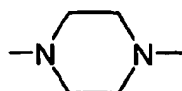
Patentansprüche

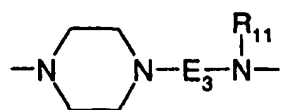
1. Anionische Säurefarbstoffe der Formel



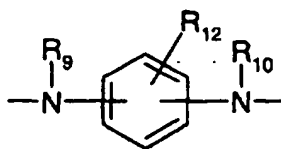
worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,
B₁ ein Brückenglied der Formel

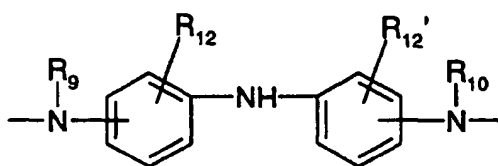




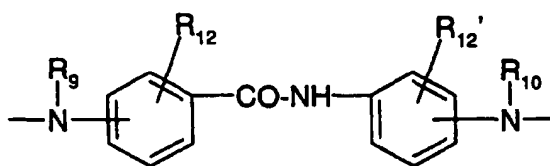
(5c),



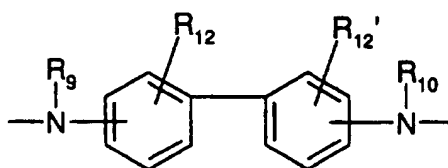
(5d),



(5e),

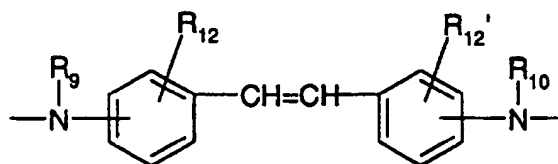


(5f),



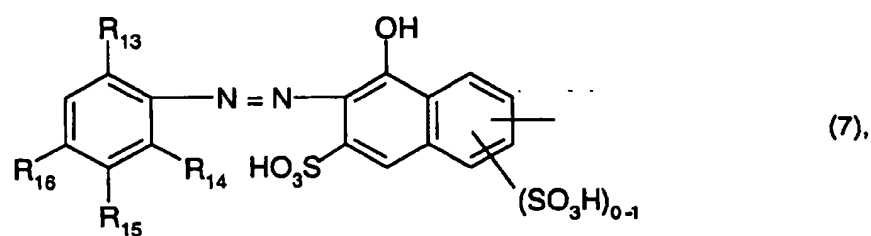
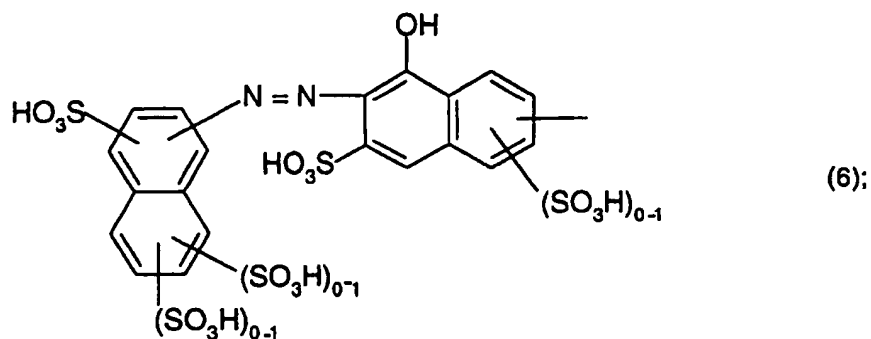
(5g)

oder



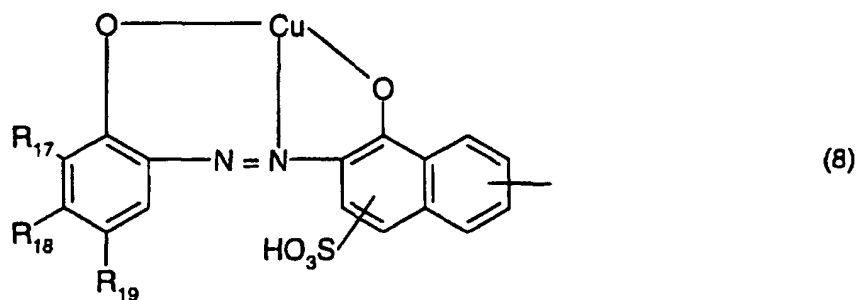
(5h),

A₁ und A₂ unabhängig voneinander einen Rest der Formel



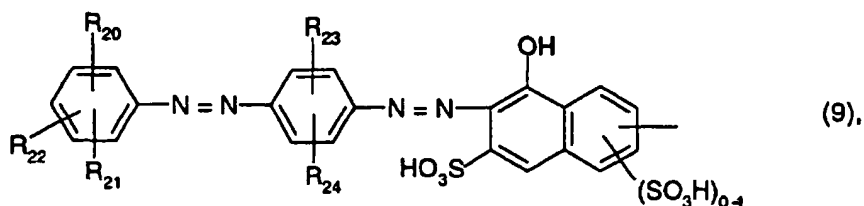
30

worin R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, Sulfo, Carboxy, Carbamoyl, Halogen, Cyano, Ureido, unsubstituiertes oder durch Hydroxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, oder unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_4 -Alkanoylamino bedeuten;

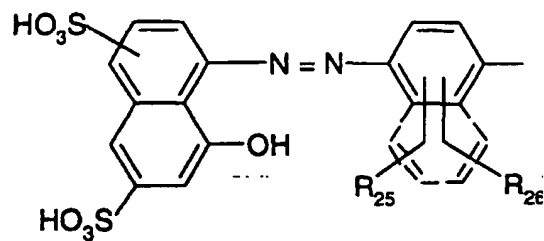


45

worin R_{17} , R_{18} und R_{19} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;

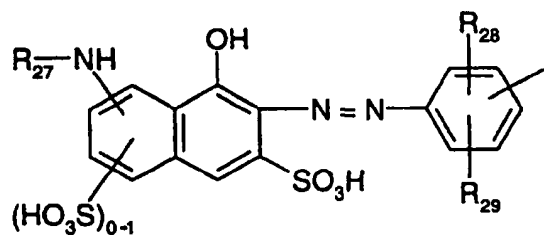


worin R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



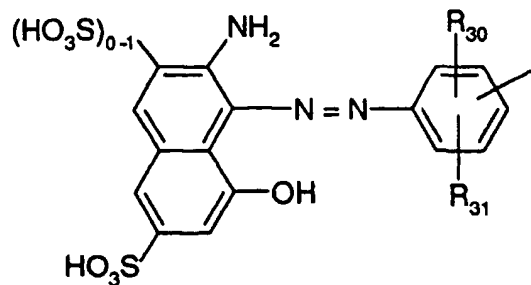
(10),

worin R_{25} und R_{26} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



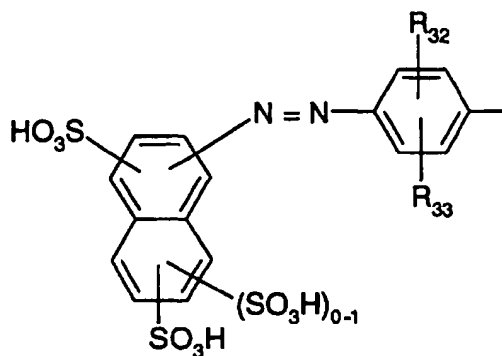
(11),

worin R_{27} Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_6 -Alkanoyl, oder gegebenenfalls im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Carboxy, Halogen, Cyano oder Ureido substituiertes Phenyl oder Benzoyl ist und R_{28} und R_{29} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



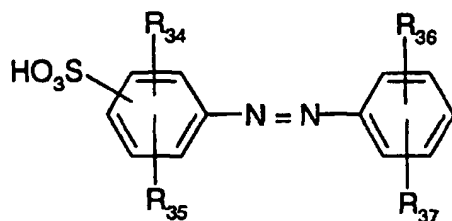
(12),

worin R_{30} und R_{31} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



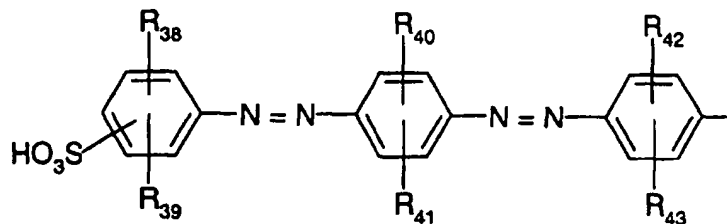
(13),

worin R_{32} und R_{33} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben;



(14),

worin R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben; oder

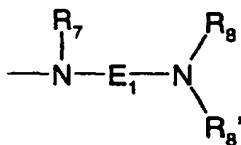


(15),

worin R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} und R_{43} die oben für R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} angegebenen Bedeutungen haben; bedeuten,

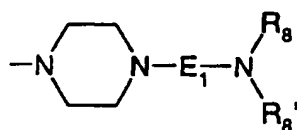
n die Zahl 0 oder 1 ist, und

Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel



(3a)

oder



(3e)

bedeuten, wobei

R_7 Wasserstoff oder ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Amino oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl,

R_8 und R_8' Wasserstoff,

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl sind,

R_{12} und R_{12}' unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Halogen, Sulfo oder Carboxy stehen,

E_1 gegebenenfalls substituiertes und gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen -O-unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylen- C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_8 -Alkyl- C_1 - C_7 -Cycloalkylen ist, und

E_2 und E_3 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes und gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen -O- unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkyl oder gegebenenfalls im Cycloalkylring durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylen- C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_8 -Alkyl- C_1 - C_7 -Cycloalkylen sind.

2. Anionische Farbstoffe gemäß Anspruch 1, worin R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten.

3. Anionische Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, worin n die Zahl 0 ist.

4. Anionische Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R_7 Wasserstoff oder ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, R_8 und R_8' Wasserstoff und E_1 gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes und gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen -O- unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkyl oder gegebenenfalls im Cycloalkylring durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylen- C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_8 -Alkyl- C_1 - C_7 -Cycloalkylen sind.

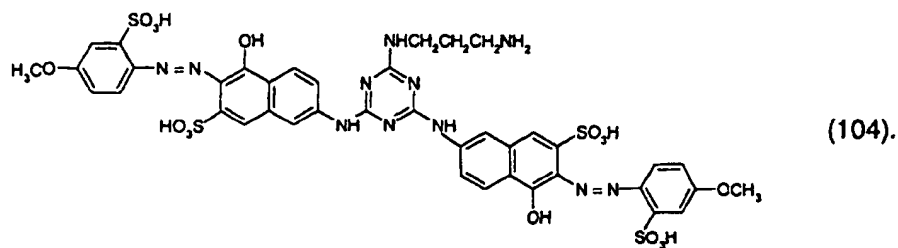
5. Anionische Säurefarbstoffe gemäß Anspruch 1, worin A_1 und A_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) oder (14) bedeuten.

6. Anionische Säurefarbstoffe gemäß Anspruch 5, worin A_1 und A_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel (6) oder (7) bedeuten.

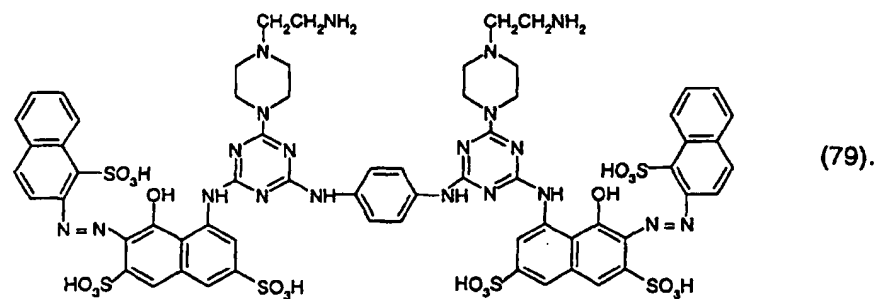
7. Anionische Säurefarbstoffe gemäß Anspruch 1, worin n die Zahl 0 ist, R_7 Wasserstoff oder ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl ist, R_8 und R_8' Wasserstoff sind, E_1 gegebenenfalls durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_6 -Alkyl ist und A_1 und A_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) oder (14) bedeuten.

8. Anionische Säurefarbstoffe gemäß Anspruch 1, worin A_1 und A_2 identische Bedeutungen haben und einen Rest der Formel (6) oder (7) bedeuten.

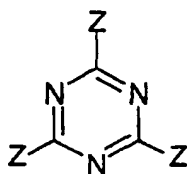
9. Anionischer Farbstoff gemäß Anspruch 1 der Formel



10. Anionischer Farbstoff gemäss Anspruch 1 der Formel



11. Verfahren zur Herstellung von anionischen Säurefarbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, worin n die Zahl 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



einer Verbindung der Formel



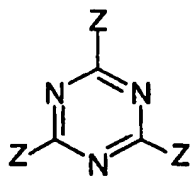
und einer Verbindung der Formel



umsetzt, worin A_1 , A_2 , R_1 , R_2 und Y_1 jeweils die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Z Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeutet.

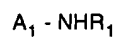
12. Verfahren zur Herstellung von anionischen Säurefarbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, worin n die Zahl 1 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) unabhängig voneinander eine Verbindung der Formel



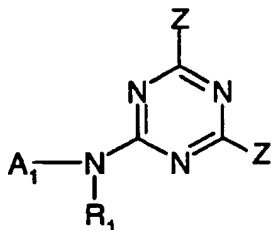
(18)

mit einer Verbindung der Formel



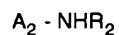
(19a)

zur Verbindung der Formel



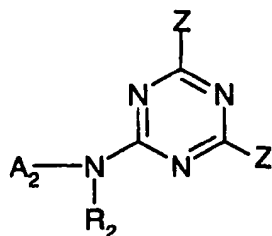
(21a)

umsetzt und eine weitere Verbindung der Formel (18) mit einer Verbindung der Formel



(19b)

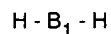
zur Verbindung der Formel



(21b)

umsetzt,

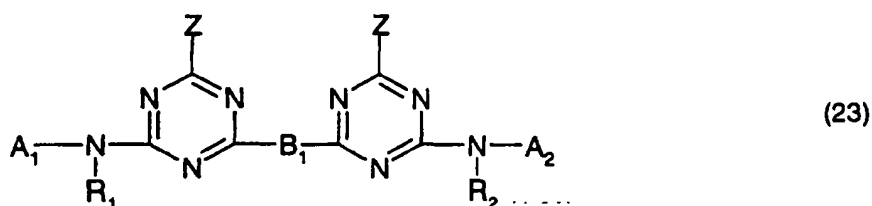
b) eine Verbindung der Formel



(22a)

nacheinander in beliebiger Reihenfolge mit den gemäss a) erhältlichen Verbindungen der Formel (21a) und (21b) umsetzt, und

c) die gemäss b) erhältliche Verbindung der Formel



10 mit mindestens einer der Verbindungen der Formeln



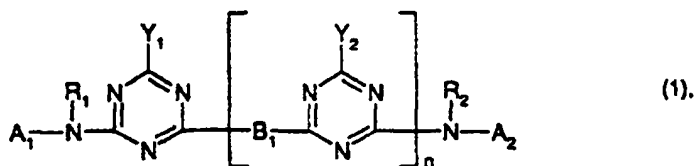
umsetzt, worin A_1 , A_2 , R_1 , R_2 , Y_1 , Y_2 und B_1 die jeweils die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Z Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeutet.

20 13. Verwendung der anionischen Säurefarbstoffe gemäss Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von stickstoffhaltigen oder cellulosischen Fasermaterialien.

25 14. Verwendung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Fasergemische aus Synthefasern und cellulosischen Fasermaterialien, insbesondere Polyester/Baumwoll-Mischgewebe, in Gegenwart eines Dispersionsfarbstoffes für die Polyesterfasern unter den Färbebedingungen für Polyesterfasern färbt.

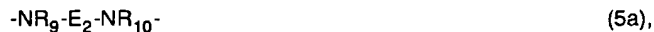
Claims

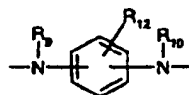
30 1. An anionic acid dye of the formula



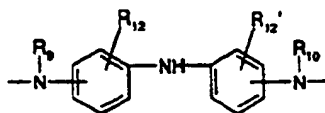
40 in which R_1 and R_2 independently of one another are hydrogen or C_1 - C_4 alkyl,

B_1 is a bridge member of the formula

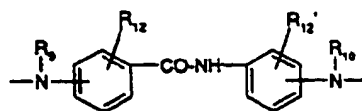




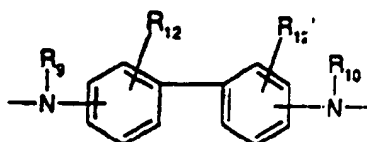
(5d).



(5e).

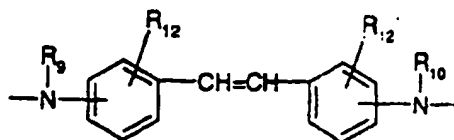


(5f).



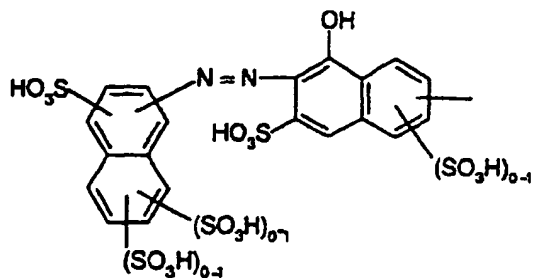
(5g)

or

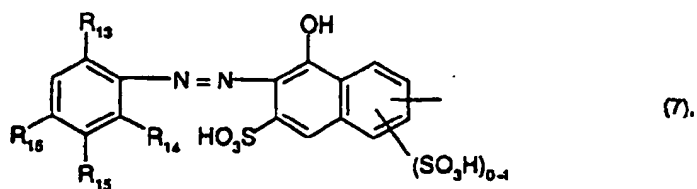


(5h).

A₁ and A₂ independently of one another are a radical of the formula

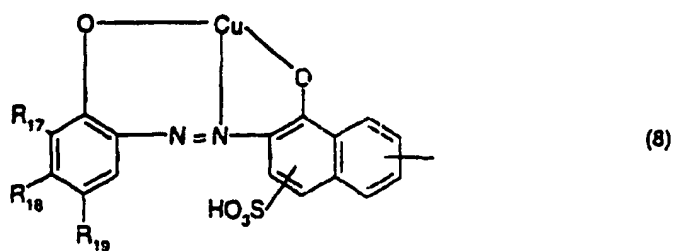


(6):



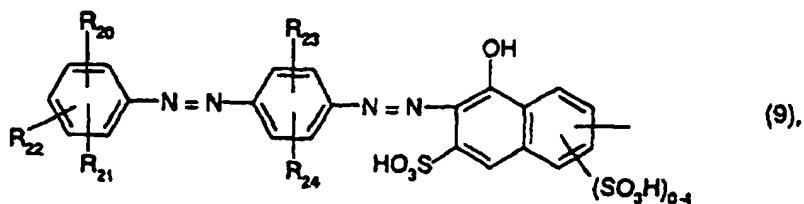
10 in which

15 R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} independently of one another are hydrogen sulfo, carboxyl, carbamoyl, halogen, cyano or ureido, C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 alkoxy which are unsubstituted or substituted by hydroxyl, or C_2 - C_4 alkanoylamino which is unsubstituted or substituted by hydroxyl or C_1 - C_4 alkoxy in the alkyl part;



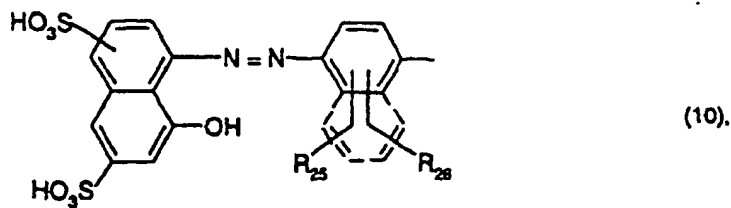
25 in which

30 R_{17} , R_{18} and R_{19} have the definitions assigned above to R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} ;



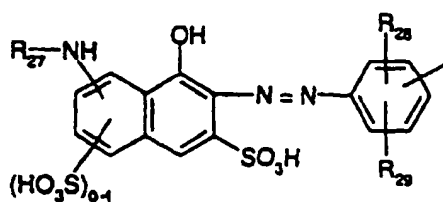
40 in which

45 R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} and R_{24} have the definitions assigned above to R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} ;



55 in which

R_{25} and R_{26} have the definitions assigned above to R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} ;

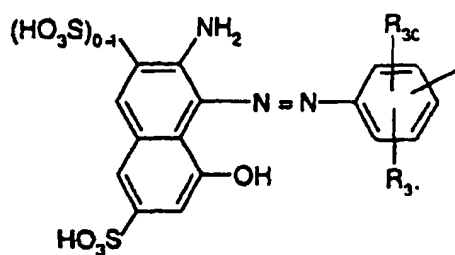


(11).

in which

R_{27} is hydrogen, C_2 - C_6 alkanoyl which is unsubstituted or substituted by hydroxyl or C_1 - C_4 alkoxy, or phenyl or benzyl which are unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_2 - C_4 alkanoylamino, sulfo carboxyl, halogen, cyano or ureido in the phenyl ring and

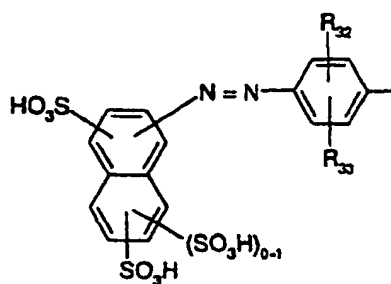
R_{28} and R_{29} have the definitions assigned above to R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} ;



(12).

in which

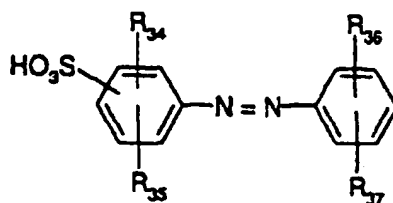
R_{30} and R_{31} have the definitions assigned above to R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} ;



(13).

in which

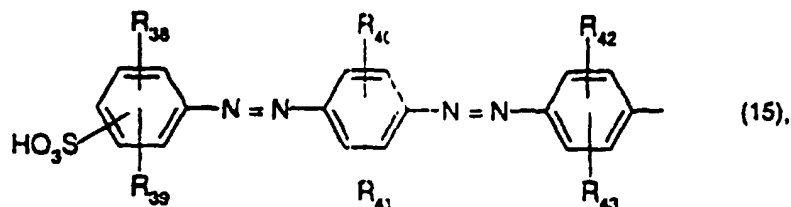
R_{32} and R_{33} have the definitions assigned above to R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} ;



(14).

in which

R_{33} , R_{35} , R_{36} and R_{37} have the definitions assigned above to R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} ; or



in which

R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} and R_{43} have the definitions assigned above to R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} ;

n is the number 0 or 1 and

Y_1 and Y_2 independently of one another are a radical of the formula



or



in which

R_7 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl which is unsubstituted or substituted by hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, halogen, amino or sulfato,

R_8 and R_8' are hydrogen,

R_9 , R_{10} and R_{11} independently of one another are hydrogen or C_1 - C_8 alkyl which is unsubstituted or substituted by hydroxyl or C_1 - C_4 alkoxy,

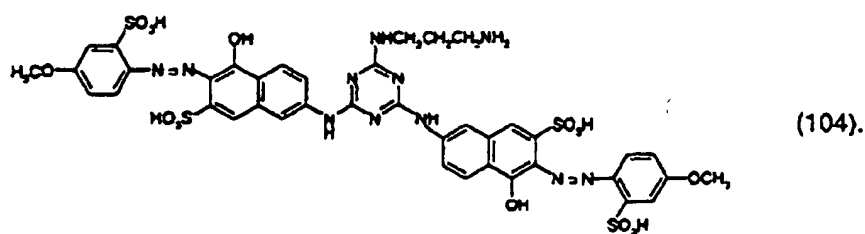
R_{12} and R_{12}' independently of one another are hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_2 - C_4 alkanoylamino, halogen, sulfo or carboxyl,

E_1 is substituted or unsubstituted C_2 - C_8 alkylene which is uninterrupted or interrupted by one or more groups -O-, or substituted or unsubstituted C_5 - C_7 cycloalkylene, C_5 - C_7 cycloalkylene- C_1 - C_8 alkylene or C_5 - C_8 alkylene- C_1 - C_7 cycloalkylene and

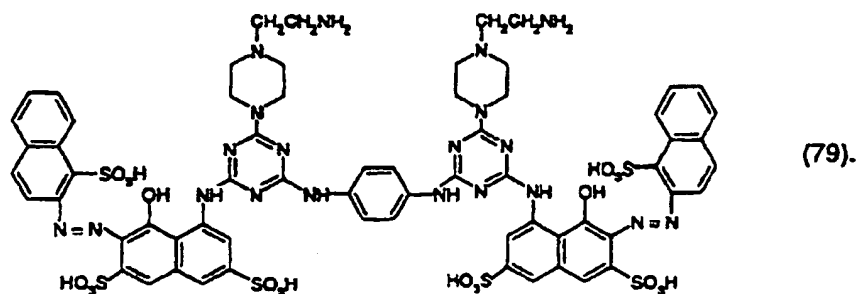
E_2 and E_3 independently of one another are C_2 - C_8 alkylene which is unsubstituted or substituted by hydroxyl or C_1 - C_4 alkoxy and uninterrupted or interrupted by one or more groups -O-, or C_5 - C_7 cycloalkylene, C_5 - C_7 cycloalkylene- C_1 - C_8 alkylene or C_5 - C_8 alkylene- C_1 - C_7 cycloalkylene which are unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl in the cycloalkyl ring.

- 50 2. An anionic dye according to claim 1, in which R_1 and R_2 are hydrogen.
3. An anionic dye according to either of claims 1 and 2, in which n is the number 0.
- 55 4. An anionic dye according to any one of claims 1 to 3, in which R_7 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl which is unsubstituted or substituted by hydroxyl or C_1 - C_4 alkoxy, R_8 and R_8' are hydrogen and E_1 is C_2 - C_8 alkylene which is unsubstituted or substituted by hydroxyl or C_1 - C_4 alkoxy and uninterrupted or interrupted by one or more groups -O-, or C_5 - C_7 cycloalkylene, C_5 - C_7 cycloalkylene- C_1 - C_8 alkylene or C_5 - C_8 alkylene- C_1 - C_7 cycloalkylene which are unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl in the cycloalkyl ring.

5. An anionic acid dye according to claim 1, in which A_1 and A_2 independently of one another are a radical of the formula (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) or (14).
6. An anionic acid dye according to claim 5, in which A_1 and A_2 independently of one another are a radical of the formula (6) or (7).
7. An anionic acid dye according to claim 1, in which n is the number 0, R_7 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl which is unsubstituted or substituted by hydroxyl or C_1 - C_4 alkoxy, R_8 and R_8' are hydrogen, E_1 is C_2 - C_8 alkylene which is unsubstituted or substituted by hydroxyl or C_1 - C_4 alkoxy and A_1 and A_2 independently of one another are a radical of the formula (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) or (14).
8. An anionic acid dye according to claim 1, in which A_1 and A_2 have identical meanings and are a radical of the formula (6) or (7).
9. An anionic dye according to claim 1 of the formula

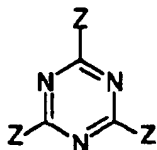


10. An anionic dye according to claim 1 of the formula



11. A process for the preparation of an anionic acid dye of the formula (1) according to claim 1, in which

n is the number 0,
which comprises reacting a compound of the formula



with a compound of the formula



a compound of the formula



and a compound of the formula



in which

A_1 , A_2 , R_1 , R_2 and Y_1 are each as defined in claim 1 and Z is halogen, preferably chlorine.

12. A process for the preparation of an anionic acid dye of the formula (1) according to claim 1, in which

n is the number 1, which comprises

a) reacting, independently of one another, a compound of the formula



with a compound of the formula



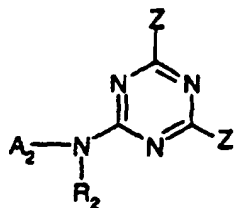
to give the compound of the formula



and reacting a further compound of the formula (18) with a compound of the formula



to give the compound of the formula



(21b),

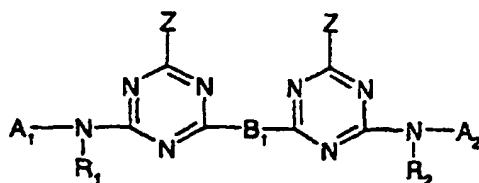
b) reacting a compound of the formula



(22a)

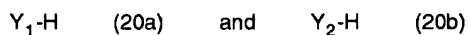
in succession, in any sequence, with the compounds of the formula (21a) and (21b) obtainable according to a) and

c) reacting the compound obtainable according to b) of the formula



(23)

with at least one of the compounds of the formulae



in which

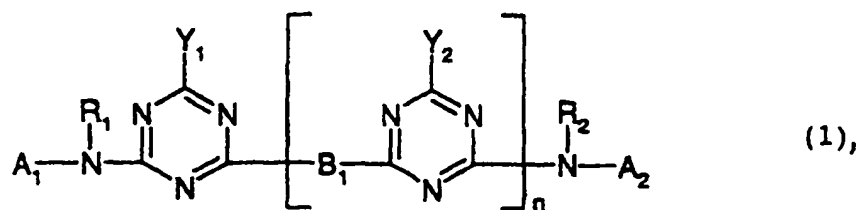
A_1 , A_2 , R_1 , R_2 , Y_1 , Y_2 and B_1 are each as defined in claim 1 and Z is halogen, preferably chlorine.

13. The use of an anionic acid dye according to claim 1 for dyeing or printing nitrogen-containing or cellulosic fibre materials.

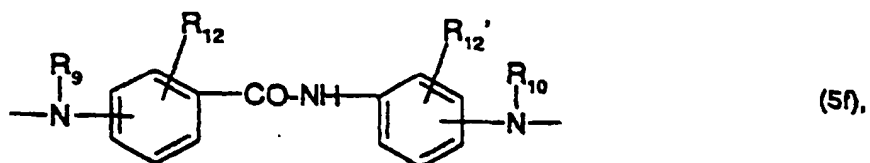
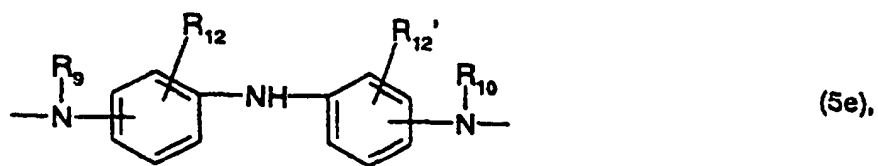
14. The use according to claim 13, which comprises dyeing fibre mixtures of synthetic fibres and cellulosic fibre material, in particular polyester/cotton blend fabrics, under the dyeing conditions for polyester fibres in the presence of a disperse dye for the polyester fibres.

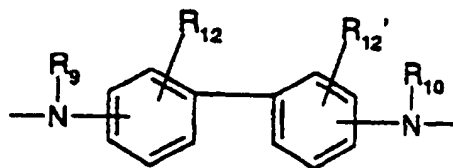
Revendications

1. Colorants acides anioniques de formule



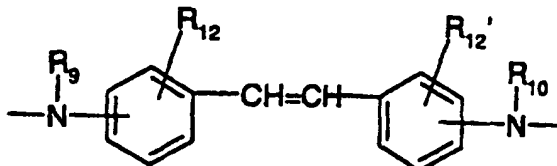
où R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,
 B_1 représente un élément de pontage de formule





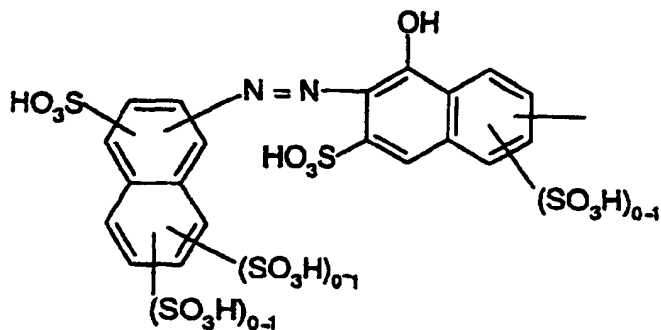
(5g)

ou

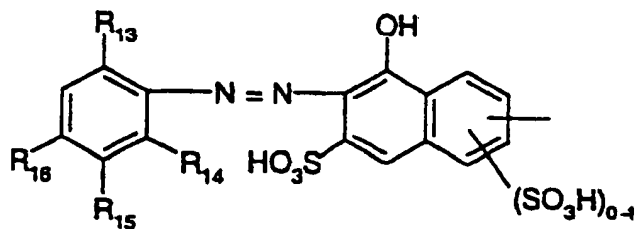


(5h),

A₁ et A₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre un reste de formule

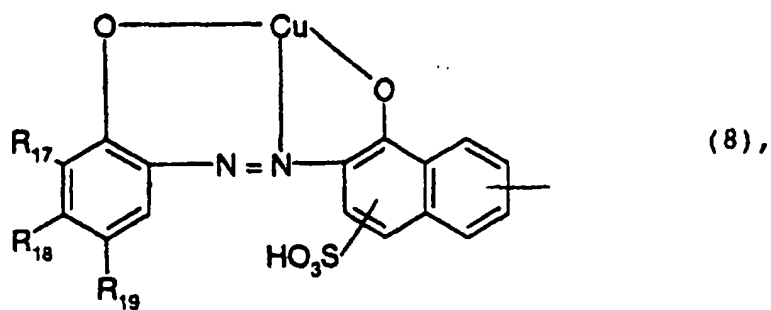


(6);

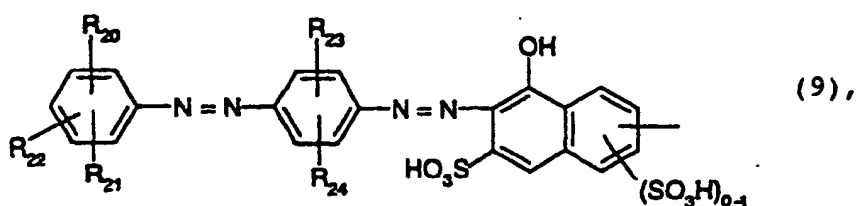


(7),

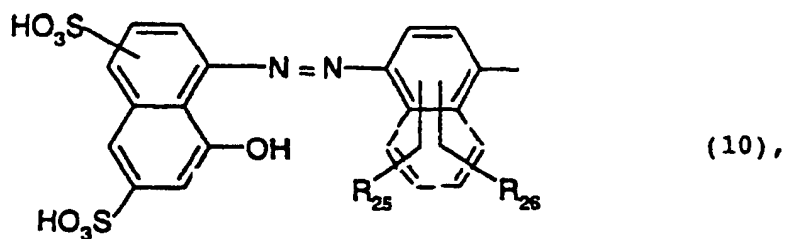
où R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ représentent, indépendamment les uns des autres, des atomes d'hydrogène, des groupes sulfo, carboxy, carbamoyle, halogène, cyano, uréido, alkyle en C₁-C₄ ou alkoxy en C₁-C₄ non substitué ou substitué par un substituant hydroxy, ou (alcanoyl en C₂-C₄) amino non substitué ou substitué dans le fragment alkyle par des substituants hydroxy ou alkoxy en C₁-C₄ ;



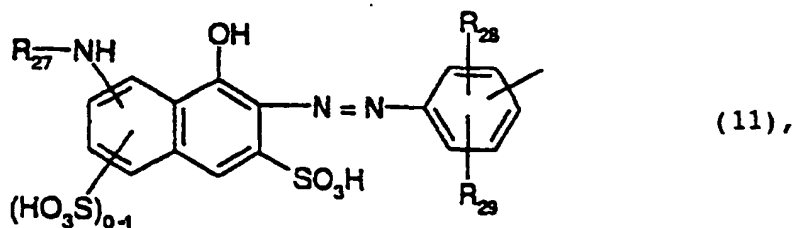
15 où R₁₇, R₁₈ et R₁₉ possèdent les significations données ci-dessus pour R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ ;



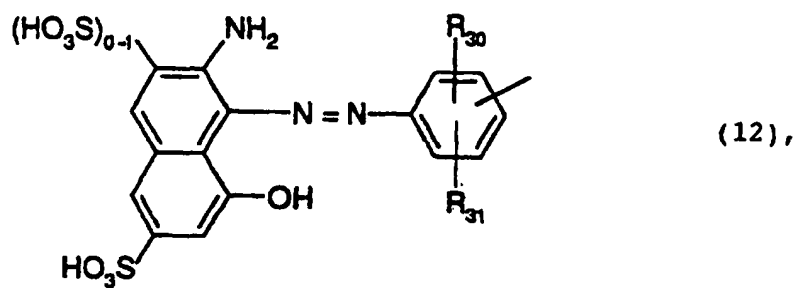
où R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ et R₂₄ possèdent les significations données ci-dessus pour R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ ;



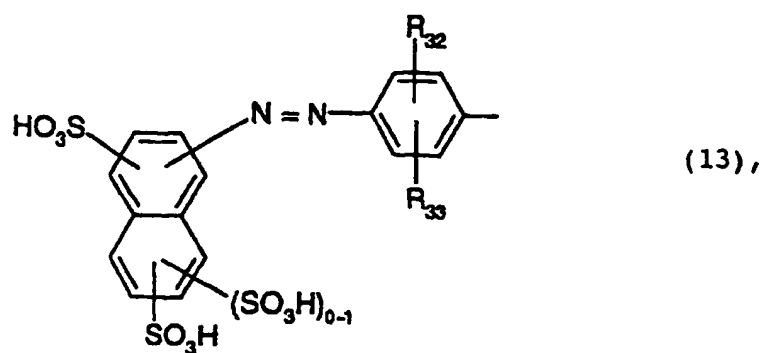
40 où R₂₅ et R₂₆ possèdent les significations données ci-dessus pour R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ ;



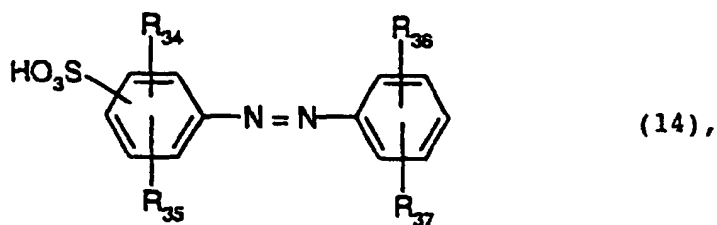
55 où R₂₇ représente un atome d'hydrogène, un groupe alcanoyl en C₂-C₆ éventuellement substitué par des substituants hydroxy ou alkoxy en C₁-C₄, ou phényle ou benzoyle éventuellement substitué sur le cycle phényle par des substituants alkyle en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, (alcanoyl en C₂-C₄) amino, sulfo, carboxy, halogène, cyano ou uréido, et R₂₈ et R₂₉ possèdent les significations données ci-dessus pour R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ ;



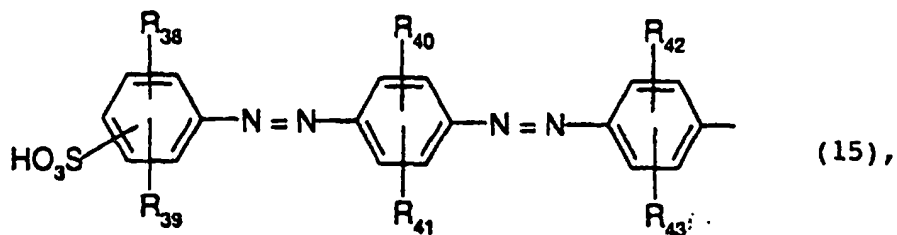
15 où R_{30} et R_{31} possèdent les significations données ci-dessus pour R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} ;



30 où R_{32} et R_{33} possèdent les significations données ci-dessus pour R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} ;

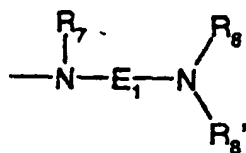


45 où R_{34} , R_{35} , R_{36} et R_{37} possèdent les significations données ci-dessus pour R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} ; ou



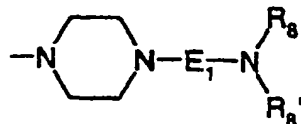
où R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} et R_{43} possèdent les significations données ci-dessus pour R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} ;
n vaut 0 ou 1 et

Y_1 et Y_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste de formule



(3a)

ou



(3e)

où R_7 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 non substitué ou substitué par des substituants hydroxy, alkoxy en C_1-C_4 , halogène, amino ou sulfato,

R_8 et R_8' représentent un atome d'hydrogène et

R_9 , R_{10} et R_{11} représentent, indépendamment les uns des autres, des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle en C_1-C_8 éventuellement substitué par des substituants hydroxy ou alkoxy en C_1-C_4 ,

R_{12} et R_{12} représentent, indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_4 , alkoxy en C_1-C_4 , (alcanoyl en C_2-C_4) amino, halogène, sulfo ou carboxy et

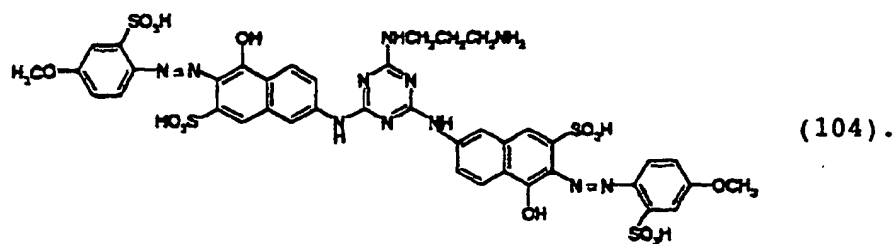
E_1 représente un groupe alkylène en C_2-C_8 éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes -O- ou représente des groupes cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)-alkylène en C_1-C_8 ou (alkylène en C_1-C_8)-cycloalkylène en C_5-C_7 éventuellement substitué,

E_2 et E_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkylène en C_2-C_8 éventuellement substitué par des substituants hydroxy ou alkoxy en C_1-C_4 et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes -O- ou représentent des groupes cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)-alkylène en C_1-C_8 ou (alkylène en C_1-C_8)-cycloalkylène en C_5-C_7 éventuellement substitué dans le cycle cycloalkyle par un substituant alkyle en C_1-C_4 .

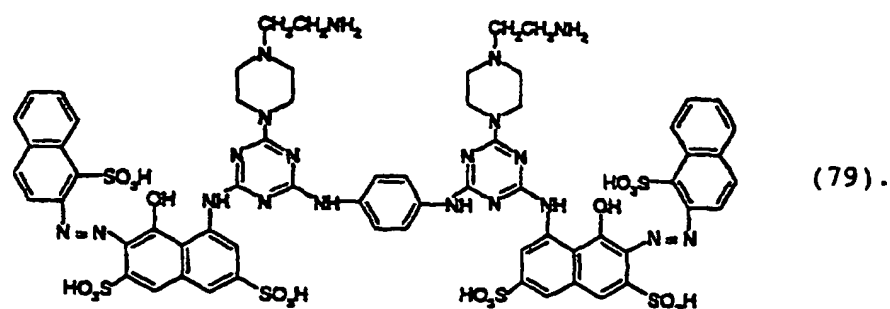
2. Colorants anioniques selon la revendication 1, où R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène.
3. Colorants anioniques selon l'une des revendications 1 et 2, où n vaut 0.
4. Colorants anioniques selon l'une des revendications 1 à 3, où R_7 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 non substitué ou substitué par des substituants hydroxy, alkoxy en C_1-C_4 , R_8 et R_8' représentent un atome d'hydrogène et E_1 représente un groupe alkylène en C_2-C_8 éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes -O- ou cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)-alkylène en C_1-C_8 ou (alkylène en C_1-C_8)-cycloalkylène en C_5-C_7 éventuellement substitué dans le cycle cycloalkyle par un substituant alkyle en C_1-C_4 .
5. Colorants acides anioniques selon la revendication 1, où A_1 et A_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un reste de formule (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) ou (14).
6. Colorants acides anioniques selon la revendication 5, où A_1 et A_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un reste de formule (6) ou (7).
7. Colorants acides anioniques selon la revendication 1, où n vaut 0, R_7 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 non substitué ou substitué par des substituants hydroxy ou alkoxy en C_1-C_4 , R_8 et R_8' représentent un atome d'hydrogène et E_1 représente un groupe alkylène en C_2-C_8 éventuellement substitué par des substituants hydroxy ou alkoxy en C_1-C_4 et A_1 et A_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un reste de formule (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) ou (14).
8. Colorants acides anioniques selon la revendication 1, où A_1 et A_2 possèdent des significations identiques et re-

présentent un reste de formule (6) ou (7).

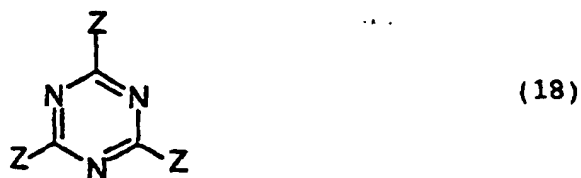
9. Colorants anioniques selon la revendication 1 de formule



10. Colorant anionique selon la revendication 1 de formule



11. Procédé pour la préparation de colorants acides anioniques de formule (1) selon la revendication 1, où n vaut 0, caractérisés en ce qu'on fait réagir un composé de formule



avec un composé de formule



un composé de formule



et un composé de formule

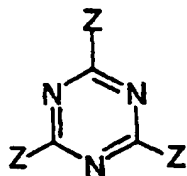
Y_1-H

(20a),

où A_1 , A_2 , R_1 , R_2 et Y_1 possèdent chacun les significations données à la revendication (1) et Z représente un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore.

12. Procédé pour la préparation de colorants acides anioniques de formule (1) selon la revendication 1, où n vaut 1, caractérisés en ce qu'on fait réagir

a) indépendamment l'un de l'autre, un composé de formule



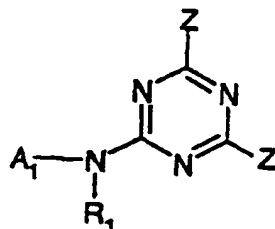
(18)

avec un composé de formule

 A_1-NHR_1

(19a),

pour obtenir un composé de formule



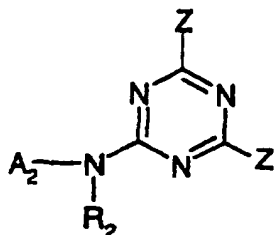
(21a)

et on fait réagir un autre composé de formule (18) avec un composé de formule

 A_2-NHR_2

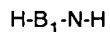
(19b),

pour obtenir un composé de formule



(21b),

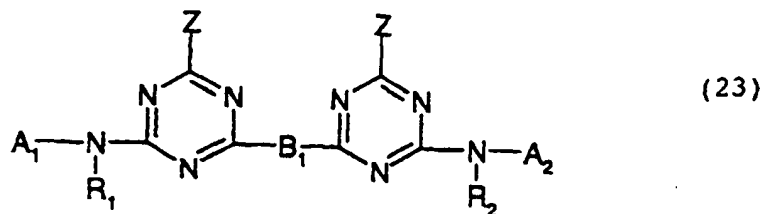
b) on fait réagir un composé de formule



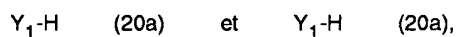
(22a),

l'un après l'autre dans une succession arbitraire avec les composés que l'on peut obtenir selon a) de formule (21a) et (21b) et

c) on fait réagir le composé que l'on peut obtenir selon b) de formule



avec au moins un des composés de formules



où A_1 , A_2 , R_1 , R_2 , Y_1 , Y_2 et B_1 possèdent chacun la signification donnée à la formule (1) et Z représente un atome d'halogène, de préférence le chlore.

13. Utilisation des colorants acides anioniques selon la revendication 1 pour la teinture ou l'impression de matières fibreuses azotées ou cellulosiques.

14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'on teint des mélanges fibreux de fibres synthétiques et de matières fibreuses cellulosiques, en particulier des tissus mixtes polyester/coton, en présence d'un colorant dispersé pour les fibres polyester sous les conditions de teintures pour fibres polyester.